

УДК 543.423.1

ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД ПО ГРИММУ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ*

А.А. Пупышев

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ»

620002, Екатеринбург, Мира, 19

pupyshev@dpt.ustu.ru

Рассмотрены физические основы тлеющего разряда и особенности разряда с плоским катодом, широко применяемого сейчас в атомно-эмиссионном спектральном анализе (тлеющий разряд по Гримму). Основное внимание уделено конструкции ячейки возбуждения спектров, процессам катодного распыления пробы, влиянию основных операционных параметров и атмосферы разряда на результаты анализов, подготовке проб и проведению количественного анализа состава поверхности, валового анализа и послойного анализа. Обсуждены особенности и возможности высокочастотного и импульсного микросекундного тлеющих разрядов. Рассмотрены также вопросы исследования физических характеристик разрядов и моделирования физических процессов в них.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ».

Область научных интересов – элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор свыше 150 статей, 6 книг, 4 изобретений.

Содержание

Введение

1. Тлеющий разряд постоянного тока
2. Тлеющий разряд по Гримму
 - 2.1. Физические основы
 - 2.2. Конструкции спектрального источника
 - 2.3. Катодное распыление материала пробы
 - 2.4. Влияние основных операционных параметров
 - 2.5. Атмосфера разряда
 - 2.6. Подготовка проб
 - 2.7. Количественный спектральный анализ
 - 2.8. Анализ поверхности и валовой анализ проб
 - 2.9. Послойный анализ
3. Высокочастотный тлеющий разряд.
4. Микросекундный импульсный тлеющий разряд
5. Исследование физических характеристик разрядов
6. Моделирование физических процессов в тлеющих разрядах

* Данный обзор был опубликован в монографии «Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 202 с.». Тираж этой книги уже полностью разошелся, но запросы на ее приобретение продолжают постоянно приходить к авторам. Кроме того, за эти годы в нашей стране не опубликовано больше ни одной книги данного направления. Поэтому, принимая во внимание, что рассматриваемый обзор несколько не потерял своей актуальности, редакцией журнала было принято решение опубликовать его в номере, посвященном XVIII Уральской конференции по спектроскопии.

Введение

До последнего времени конденсированный высоковольтный искровой разряд оставался одним из наиболее стабильных источников возбуждения атомных спектров. Поэтому он очень широко применяется для рутинного атомно-эмиссионного спектрального анализа состава разнообразных металлов и сплавов.

Воздействие каждого отдельного импульса такого разряда обрабатывает на поверхности металлического образца небольшой участок площадь в десятые доли квадратного миллиметра. Глубина поражения поверхности образца при этом составляет десятки микрон [1]. Но последовательность сотен импульсов искрового разряда статистически обрабатывает уже значительную зону на поверхности образца, обеспечивая сотни зон поражения на электродах общей площадью в несколько квадратных миллиметров. Таким образом, несмотря на локальность каждого отдельного импульса, общая площадь поражения за время экспозиции в несколько секунд или десятков секунд является относительно большой. По этой причине многоимпульсные искры обеспечивают необходимую представительность результатов анализа, а инструментальная воспроизводимость результатов измерений составляет обычно 0,005-0,02. Высокая температура плазмы в искровом разряде позволяет достаточно эффективно возбуждать спектр даже таких трудновозбудимых элементов, как сера, фосфор, углерод и др.

Однако перевод под воздействием искрового разряда части металлической пробы в межэлектродный промежуток для возбуждения спектра ее паров связан со сложными физико-химическими процессами, обусловленными высокой температурой в зоне взаимодействия искры с поверхностью электрода-пробы (зоне поражения электрода) [1-3]:

- быстрый локальный разогрев участка образца и его взрывное испарение;
- диссоциация соединений, имеющих в металле самостоятельные фазы (оксиды, карбиды, нитриды, карбонитриды и др.);
- миграция элементов в зоне воздействия разряда из-за диффузии;
- термохимическое взаимодействие вещества электродов с компонентами атмосферы;
- изменение кристаллической структуры металла, его зернистости, твердости и электроэрозионной способности.

Совокупность этих процессов, протекающих практически одновременно, приводит к возникновению сильных паразитных влияний вари-

ций рабочих условий анализа на аналитический сигнал, что делает фундаментальную связь между регистрируемой интенсивностью спектральных линий определяемых элементов и их концентрацией в металле неоднозначной. Кроме того, в искровом разряде результаты анализа в определенной степени зависят от массы, размеров образцов, качества обработки их поверхности и структурных особенностей металлов, обусловленных термической и механической обработкой.

Большинство из вышеуказанных отрицательных факторов ослаблены или полностью отсутствуют в таком источнике возбуждения спектров, как тлеющий разряд с плоским катодом. Для аналитиков-практиков он является достаточно новым спектральным источником, хотя первая работа, описывающая общепринятую сейчас конструкцию подобного источника возбуждения спектров, была опубликована Гриммом в 1968 г. [4].

1. Тлеющий разряд постоянного тока

Тлеющий разряд (glow discharge, die Glimmentladung) постоянного тока возникает между двумя электродами при пониженном давлении (10-1500 Па) заполняющего газа [1, 3, 5-8]. Необходимая для зажигания самостоятельного разряда с холодным катодом разность потенциалов составляет несколько сотен вольт, а сила тока - от долей единиц до нескольких сотен миллиампер. Разряд называется самостоятельным, если для его возбуждения, кроме приложения напряжения между электродами, не требуется никаких внешних воздействий на газоразрядный промежуток (например, подогрев катода, облуживание газа ионизирующим излучением и т. д.).

В нормальном тлеющем разряде при изменении его разрядного тока до определенной величины плотность тока остается неизменной, так как одновременно меняется площадь разряда на катоде, занятая им (рис. 1).

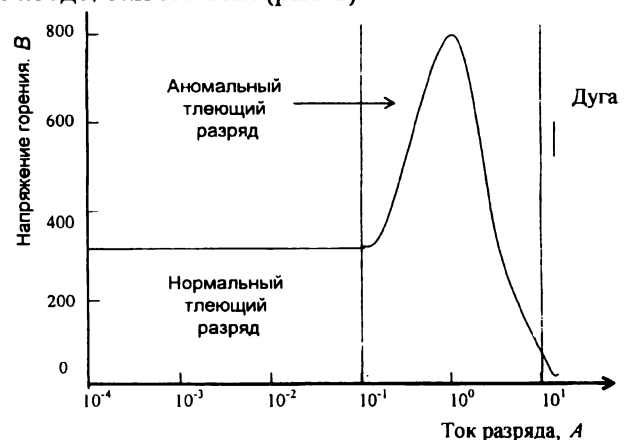


Рис. 1. Фрагмент вольт-амперной характеристики газового разряда в закрытой разрядной трубке

Однако, когда вся поверхность катода уже занята разрядом, то для повышения силы тока необходимо увеличивать приложенное напряжение, чтобы из единицы площади катода вырывать больше электронов. Это приводит к росту плотности тока и возникновению аномального (плотного) разряда. Обычно аномальный тлеющий разряд появляется при повышении силы тока более 10-100 мА (рис. 1).

Несколько упрощенный вид структуры тлеющего разряда представлен на рис. 2, а. В разряде визуально выделяется несколько характерных зон (слоев, областей). Их расстояние от катода определяется числом укладываемых на них длин пробега электронов. В свою очередь, длина пробега электронов обратно пропорциональна давлению в разрядной трубке.

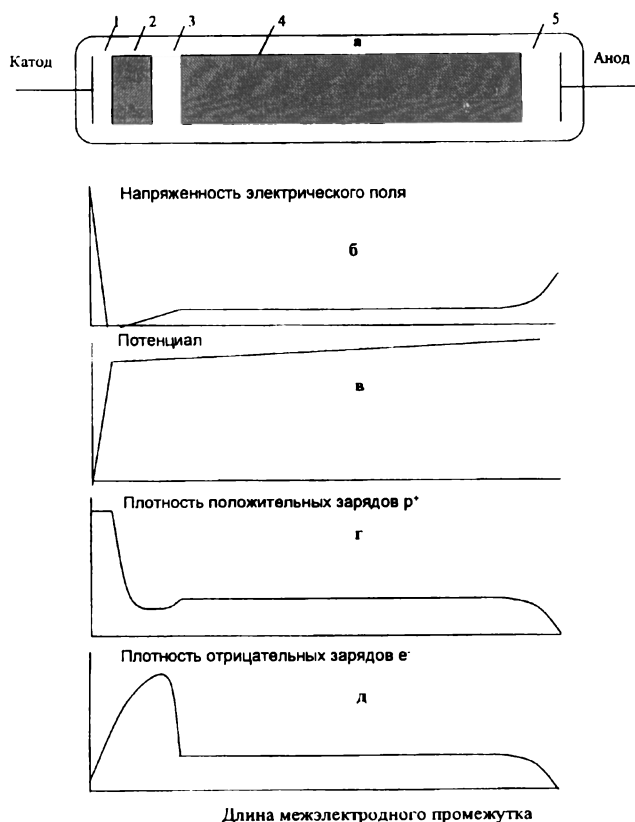


Рис. 2. Основные зоны тлеющего разряда постоянного тока – а; распределение напряженности электрического поля – б, потенциала – в, плотности положительных (p^+) – г и отрицательных (e^-) – д носителей заряда по длине разрядной трубки. 1 – темное прикатодное пространство; 2 – отрицательное тлеющее свечение; 3 – темное фарадеево пространство; 4 – положительный столб; 5 – прианодный слой

Непосредственно у катода расположено (рис. 2, а) темное прикатодное пространство – зона 1, в котором не происходит возбуждения атомов и по этой причине отсутствует излучение света. Суммарная эмиссия электронов из катода для поддержания горения тлеющего разряда складывается из отдельных актов эмиссии, обусловленных

попаданием на катод ионов, возбужденных атомов, быстрых нейтральных атомов, а также фотонов, образующихся в разрядном промежутке. Основной вклад вносит электронная эмиссия под действием положительных ионов. Из катода электроны вылетают с энергией ~ 1 эВ. Этой энергии недостаточно для возбуждения атомов, поэтому и наблюдается темное прикатодное пространство.

Концентрация положительных ионов вблизи катода очень высока (рис. 2, г) и они создают слой определенной толщины с большим положительным объемным зарядом. Толщина этого слоя газового разряда определяется длиной свободного пробега электронов, эмиттированных катодом, обратно пропорциональна плотности (давлению) газа и обычно составляет $\sim 0,1$ мм. Напряженность электрического поля (рис. 2, б) в этом слое велика, особенно у поверхности катода, и почти линейно спадает до очень малой величины около катодной границы отрицательного свечения. Основное падение потенциала (катодное падение) между анодом и катодом (100-400 В и более) происходит именно в этой области (рис. 2, в).

Под действием электрического поля электроны в темном катодном пространстве ускоряются и приобретают энергию к концу катодного слоя, где электрическое поле слабое. Полученная электронами энергия еще не слишком высока, но она находится примерно в области максимума функции возбуждения атомов электронами. Поэтому на своем дальнейшем пути электроны производят эффективное возбуждение атомов и молекул заполняющего газа, а также ионизацию его атомов. Эту область газового разряда называют областью отрицательного тлеющего свечения (катодного свечения) 2 (рис. 2, а). Толщина этой области составляет обычно несколько миллиметров, электрическое поле (рис. 2, б) в ней очень слабое (оно может быть даже отрицательным, то есть направленным к аноду) и изменение потенциала в данной области незначительно (рис. 2, в). Ближе к катоду возбуждаются низкоэнергетичные уровни атомов, а далее – более высокие по энергии. Благодаря этому свечению разряд и получил свое название – «тлеющий».

По мере того как электроны в слое 2 растрачивают свою энергию, акты возбуждения атомов происходят все реже и реже, так как электроны уже не приобретают энергию в слабом электрическом поле. При этом область отрицательного свечения 2 переходит в темное фарадеево пространство 3 (рис. 2, а).

В этом слое 3 продольное электрическое поле увеличивается (рис. 2, б). Электроны продолжа-

ют ускоряться полем и их энергия начинает превышать максимум функции возбуждения. Значения сечений возбуждения атомов электронами при этом уменьшаются и свечение газа исчезает. Образуется темное катодное пространство. Но высокая энергия электронов обуславливает преимущественную ионизацию атомов, что приводит к размножению электронов (рис. 2, д). Возникшие ионы двигаются в поле очень медленно и накапливают большой положительный заряд. Поэтому далее следует длинный положительный столб тлеющего разряда – электронейтральная плазменная область 4 (рис. 2, а), где электрическое поле постоянно, но его величина относительно мала (рис. 2, б). Здесь существует слабоионизованная неравновесная плазма, где энергия электронов меньше, чем в темном катодном слое. В непосредственной близости к аноду расположен прианодный светящийся слой 5 (рис. 2, а), обусловленный повышенной энергией электронов, ускоряемых вблизи анода, что создает небольшой подъем потенциала (рис. 2, в).

При уменьшении расстояния катод-анод для положительного столба разряда 4 (рис. 2, а) может сокращаться вплоть до его исчезновения. Однако дальнейшее сокращение этого расстояния приводит к погасанию тлеющего разряда. Таким образом, тлеющий разряд существует до тех пор, пока есть возможность развития зон 1, 2 и 3 (рис. 2, а). При повышении давления все слои сжимаются и стягиваются к катоду.

В аномальном тлеющем разряде (рис. 1) с повышением силы тока его плотность также возрастает. Этот вид разряда характеризуется следующими явлениями:

- разряд заполняет все поперечное сечение разрядного промежутка;
- напряжение горения возрастает с увеличением силы тока;
- при постоянной силе тока напряжение горения снижается с ростом произведения давления газа на величину межэлектродного промежутка анод-катод;
- за пределами области катодного падения напряжения (рис. 2, а и в) образуется плазма.

Тлеющий разряд нашел применение в микроэлектронике для нанесения пленок и травления поверхностных слоев, в технологии производства новых материалов, в качестве источника света (среда для оптических квантовых генераторов и ламп). На основе тлеющего разряда создают плазменные дисплеи [9].

В тлеющих разрядах, применяемых в атомной спектроскопии, используют в основном лишь от-

рицательное тлеющее свечение – область 2 (рис. 2, а). В области отрицательного тлеющего свечения излучаются линии нейтральных и однократно ионизованных атомов. Границу катодного пятна на образце можно ограничить пластинкой-изолятором с соответствующим отверстием. Радиальное наблюдение излучения из этой области является неудобным из-за малой ширины зоны и сравнительно большого ее диаметра (последнее может привести к реабсорбции излучения). Чтобы эффективно использовать излучение зоны отрицательного тлеющего свечения в атомно-эмиссионном спектральном анализе, Гриммом была предложена оригинальная конструкция разрядной трубки [4], реализующая аксиальный способ наблюдения и измерения эмиссии атомов и называемая теперь «разрядная трубка по Гримму» или «лампа Гримма».

2. Тлеющий разряд по Гримму

2.1. Физические основы

Тлеющий разряд лампы Гримма (рис. 3) формируется в ячейке, стенки которой образуют полый цилиндрический анод и плоский катод [10]. Анализируемый образец 1 – чаще всего дискообразной формы (диаметром обычно не менее нескольких миллиметров; с использованием металлической оболочки возможен анализ проб и меньшего диаметра), с ровной плоской поверхностью, электрически соединенный с катодом 3, устанавливается на расстоянии 0,1-0,5 мм от цилиндрического анода 5 (рис. 3).

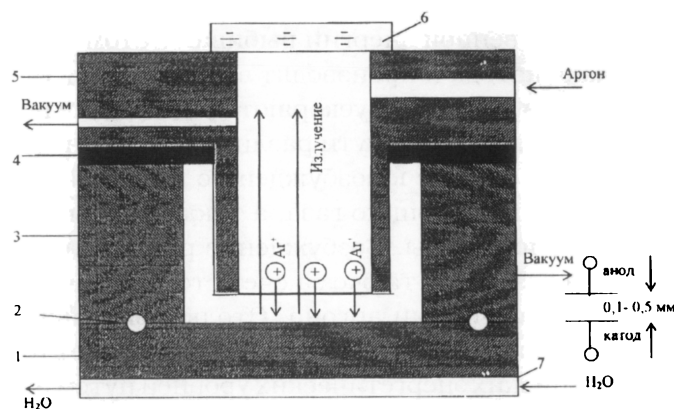


Рис. 3. Разрядная трубка по Гримму: 1 – плоский образец; 2 – кольцевая вакуумная прокладка; 3 – катод; 4 – изолятор; 5 – цилиндрический анод; 6 – выходное окно для излучения; 7 – охлаждающий радиатор

Одновременно с помощью образца 1 и кольцевой вакуумной прокладки 2 герметично изолируют пространство разрядной ячейки от атмосферы. Производят откачку воздуха из лампы, заполнение ее аргоном или другим газом до давле-

ния от единиц до десятков гектапаскаль (10-1300 Па [1]). Устанавливают определенную скорость прохождения газа через разрядную ячейку и на ее электроды подают высокое постоянное напряжение 300-1800 В. В этих условиях над катодом возникает тлеющий разряд. Обычная сила разрядного тока при питании постоянным напряжением составляет до 100 мА (0,1-100 мА [1]).

Отрицательное тлеющее свечение возникает внутри полого анодного цилиндра непосредственно над поверхностью катода, который охлаждается присоединяемым радиатором 7 (рис.3) с проточной водой. Обрабатываемая разрядом поверхность пробы ограничена внутренним диаметром анода и обычно составляет 4-10 мм. Расстояние между катодом и цилиндрическим анодом должно быть выдержано достаточно точно, чтобы торцевая часть анода находилась строго в области катодного падения потенциала, а между катодом и анодом не возникал бы дуговой разряд. Поэтому к точности изготовления и чистоте поверхности электродов предъявляются достаточно жесткие требования. Излучение наблюдают через кварцевое окно 6. Положительный столб тлеющего разряда в лампе Гримма отсутствует.

При малом давлении газа в разрядной ячейке всегда имеется некоторое количество положительно заряженных ионов и электронов. Под действием приложенной к электродам ячейки разности потенциалов электроны быстро двигаются к аноду, а положительные ионы аргона ускоряются к катоду, бомбардируют поверхность прижатого к катоду образца (рис. 3) и за счет большой собственной энергии выбивают атомы материала катода и производят вторичные электроны. Эти электроны ускоряются от катода и испытывают на своем пути различные столкновения, приводящие к возбуждению и ионизации атомов наполняющего газа, а также распыленных атомов пробы. Возбуждение распыленных атомов возможно также за счет столкновения с атомами и ионами аргона. Столкновительное возбуждение и последующее девозбуждение атомов до низких энергетических уровней путем излучения ответственны за возникновение возбуждения спектральных линии атомов и ионов материала катода, появление свечения плазмы (рис. 3), которое, как уже говорилось выше, и называют собственно «тлеющим разрядом». Ионизационные столкновения производят новые электрон-ионные пары. Ионы снова ускоряются по направлению к катоду, производя вторичные электроны и распыленные атомы, что ведет к

новым произвольным столкновениям в плазме. Так возникает самоподдерживающаяся плазма.

Температура газа в тлеющем разряде низка, что обеспечивает, в отличие от искрового разряда, нетермический характер поступления атомов пробы в зону возбуждения спектра за счет катодного распыления поверхности пробы в результате ионной бомбардировки. Положительно заряженные ионы инертного газа, заполняющего трубку, разгоняются в электрическом поле темного прикатодного пространства 1 (рис. 2, а) до энергий ~ 100 эВ и бомбардируют поверхность катода. При соударении с поверхностью их импульс движения передается кристаллической решетке материала катода. Сечение столкновения для атомов инертного газа велико, поэтому бомбардирующий ион проникает на малую глубину или не внедряется в поверхность совсем, отдавая всю энергию при столкновении. Передача импульса движения может происходить по различным направлениям кристаллической решетки за счет каскадных соударений (рис. 4). В результате возникает некоторая вероятность передачи импульса с внутренней стороны поверхности катода одному из приповерхностных атомов. Если величина приходящегося к этому атому импульса достаточна для его отрыва от поверхности, то атом покидает ее и попадает сначала в темное прикатодное пространство 1, а затем в плазму тлеющего разряда (рис. 2, а). Следовательно, процесс атомизации происходит без термического испарения. Эффективность атомизации при этом определяется коэффициентом распыления материала катода – т.е. пробы. Распыленные атомы покидают поверхность катода с начальной энергией ~ 10 эВ. При последующей диффузии от катода их энергия быстро теряется при упругих соударениях с атомами заполняющего газа.

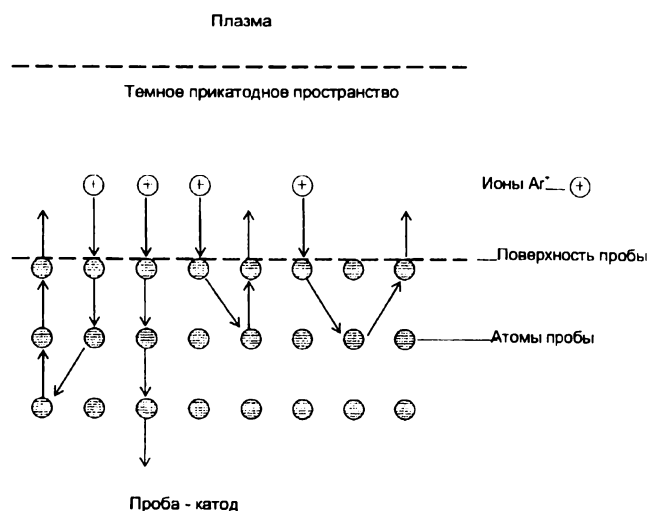


Рис. 4. Схема процесса катодного распыления

Если катод выполнен из испытуемого материала, то мы производим распыление материала пробы (рис. 3) и возбуждаем эмиссионный спектр составляющих его элементов. Это основное использование тлеющего разряда для аналитических целей: многоэлементный атомно-эмиссионный спектральный анализ в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра. Процесс катодного распыления (ионного травления) затрагивает только поверхностный слой пробы: глубина выхода распыленных атомов составляет не более 1 нм. Поэтому данный спектральный источник может использоваться для анализа состава поверхностного слоя и проведения послойного анализа. Непрерывное распыление поверхности анализируемого образца в глубь с одновременной регистрацией интенсивности спектральных линий, излучаемых в плазме тлеющего разряда, позволяет получить профили послойного распределения элементов, составляющих пробу, по глубине анализируемого образца. Послойное разрешение при этом составляет менее 0,1 мкм, а полная глубина анализа – десятки микрон.

Однако плазму тлеющего разряда можно рассматривать как резервуар различных атомов со сложными характеристиками (разные сорта атомов и ионов, атомов и ионов в возбужденном состоянии, электронов, фотонов). Поэтому, в принципе, тлеющий разряд, кроме атомно-эмиссионной спектрометрии, может использоваться и успешно используется для атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектрометрии, а также масс-спектрометрии.

В плазме тлеющего разряда не выполняются условия локального термодинамического равновесия: газовая температура составляет 400-800 К, а температура электронов – (8000-10000) К. Поэтому возбуждение атомов происходит преимущественно за счет столкновения атомов с электронами. Так как газовая температура мала, то вклад лоренцовского и доплеровского уширения в контур излучаемых спектральных линий незначителен. Поэтому в тлеющем разряде излучаются достаточно узкие спектральные линии [6]. Концентрация в плазме разряда атомов, поступающих в результате катодного распыления пробы, мала. Это обуславливает практически полное отсутствие реабсорбции спектральных линий, возможность получения широкого динамического диапазона градуировочных графиков (до четырех порядков величины концентрации) и проведения определения как примесных, так и основных компонентов (до 100 % мас.).

Тлеющий разряд постоянного тока непосред-

ственно применим для анализа компактных электропроводящих проб, из которых механически можно просто приготовить плоский образец – катод. Анализ растворов возможен при их нанесении и высушивании тонким слоем на металлическом катоде. Порошкообразные пробы обычно смешивают с большим количеством металлического порошка и прессуют в виде плоских токопроводящих таблеток, используемых в качестве катодов. Иногда дополнительно проводят спекание таблеток. Газы для анализа инжестируют непосредственно в разрядную ячейку. Анализ изоляторов возможен с применением высокочастотного тлеющего разряда (см. раздел 4).

К основным достоинствам тлеющего разряда с плоским катодом как спектрального источника можно отнести следующее [3, 8, 12, 13 и др.]:

- возможность прямого анализа твердых проб (в первую очередь – металлов и сплавов) без перевода их в раствор, что существенно экономит затраты труда и времени;
- большая стабильность разряда в установившемся режиме (~0,5 %), значительно превосходящая стабильность других спектральных источников;
- высокая воспроизводимость результатов анализа;
- возможность использования большей части эмиссии плазмы тлеющего разряда для освещения входной щели спектрометра;
- низкие пределы обнаружения элементов ($n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-3}$ % мас.) и наличие разнообразных оперативных возможностей для их улучшения;
- нетермический (механический) характер поступления атомов пробы в разряд;
- полнота поступления компонентов пробы в разряд;
- отсутствие взаимовлияний элементов и меньшее их влияние на режим разряда из-за низкого парциального давления атомов и ионов компонентов пробы по отношению к рабочему газу (скорость поступления компонентов пробы в тлеющем разряде составляет ~0,1–1 мг/мин, в то время как в дуговом разряде постоянного тока – 10 мг/мин);
- хорошие показатели правильности анализа, обусловленные неселективностью парообразования (распыления) и идентичностью состава паров составу пробы;
- малая газовая температура в разрядной ячейке;
- низкая напряженность электрического поля в зоне возбуждения атомов;
- редкие проявления спектральных помех для узких линий тлеющего разряда, что связано с их

малым доплеровским уширением и возбуждением в разряде преимущественно атомных линий материала пробы;

- низкий уровень рекомбинационного фона в спектрах и шумов;

- малая величина самопоглощения спектральных линий;

- возможность одновременно определять низкие и высокие концентрации элементов в пробах;

- большой динамический диапазон градуировочных графиков;

- возможность использования малого количества спектральных линий для охвата необходимого полного диапазона концентраций при количественном анализе;

- возможность одновременно определять трудные и легковозбудимые элементы;

- возможность анализа малых навесок проб 0,01-1 мг;

- малый расход образцов сравнения;

- низкий эффект «памяти» к предыдущим пробам;

- высокая разрешающая способность при определении профиля концентраций элементов по глубине приповерхностного слоя анализируемых проб;

- малый перенос материала на соседние участки поверхности пробы, что позволяет реализовать пространственный анализ и выявление неоднородностей;

- малый расход рабочего газа;

- очень простые операции проведения анализа, что позволяет рутинный анализ проводить операторами не слишком высокой квалификации;

- практическая экологическая чистота приборов тлеющего разряда для аналитических лабораторий;

- низкая степень загрязнения анода продуктами распыления катода позволяет проводить быструю механическую очистку лампы (несколько секунд) и реализовать экспрессный последовательный анализ образцов с различными матрицами.

К основным недостаткам проведения анализа в лампе Гримма первоначально относили [6, 14 и др.]:

- трудоемкость подготовки проб, так как зачастую требуется не только шлифовка, но и полировка проб;

- сложность работы с низкими давлениями газа;

- возможность возникновения короткого замыкания между анодом и катодом из-за переноса распыленного материала катода;

- длительность экспозиций: 20-60 мин в первых конструкциях ячеек из-за слабой яркости излучения.

Однако данные технические трудности практически уже преодолены. В настоящее время вопросы пробоподготовки отработаны, механизированы, автоматизированы и не представляют особых проблем для аналитиков. Аппаратура поддержания вакуума, подачи газа и механической очистки электродов работает также автоматически и надежно. Длительность экспозиций составляет десятки секунд.

При расширении сферы применения тлеющего разряда по Гримму и возрастания к нему интереса и требований аналитиков на первое место вышли трудности анализа непроводящих проб [10], градуирования при анализе образцов с широким варьированием концентраций матричных элементов и, особенно, при послойном анализе. Можно отметить, что к настоящему времени принципиально решены основные вопросы возможности анализа непроводящих проб, многоматричного градуирования и градуирования при послойном анализе.

Основные проблемы у аналитиков сейчас возникают в связи с отсутствием подходящих образцов сравнения, особенно для непроводящих проб, недостаточной чувствительностью по ряду определяемых элементов, трудностью определения содержания азота, кислорода и водорода в условиях постоянного воздействия насыщенной ими атмосферы.

2. 2. Конструкции спектрального источника

При проведении атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием тлеющего разряда по Гримму аналитики используют, как правило, конструкции разрядных камер и блоков питания, разработанные и оптимизированные фирмами, изготавливающими прибор. Основные особенности конструкций разрядных камер (рис. 3) указаны в разделе 2.1. Камеры обычно компактны, имеют малые габариты, позволяют легко устанавливать дискообразный или цилиндрический образец, быстро проводить смену образцов.

Отмечено, что разрядная камера для определенных аналитических задач легко конструируется [13]. И действительно, в научной и практической литературе постоянно встречаются разнообразные усовершенствования конструкций лампы Гримма и их блоков питания. Эти разработки позволяют существенно облегчить решение некоторых аналитических задач и, в некоторых

случаях, могут быть в дальнейшем использованы для создания коммерческих приборов или приставок к ним. Рассмотрим некоторые примеры.

Обычно в конструкциях ламп тлеющего разряда постоянного тока по Гримму полый анод, выполняющий одновременно роль корпуса устройства, заземляют. В работе [15] предложена новая конструкция лампы, имеющей корпус из непроводящего материала. Это позволяет заземлять любой электрод, легко изменять форму разрядной камеры и расположение электродов в ней, давление рабочего газа, концентрацию электронов в плазме разряда.

В процессе горения тлеющего разряда (обычные мощности составляют 50-300 Вт) на катоде выделяется достаточно много тепла, что может привести к разогреву поверхности катода за время экспозиции на сотни градусов [3]. В случае проб жестких сплавов это может привести к растрескиванию материала в области катодного пятна и изменению разряда. В металлах с низкой температурой плавления и кипения могут наблюдаться микрорасплавления и нарушение режима катодного распыления материала пробы. Это требует эффективного охлаждения пробы с помощью водоохлаждаемого радиатора или массивного металлического диска с высокой теплопроводностью, прижимаемого к анализируемой проводящей пробе. Охлаждение обычно проводят деминерализованной водой (для предотвращения осаждения солей в достаточно узких проходах системы охлаждения), прокачиваемой по замкнутому контуру. Предложены конструкции лампы с более интенсивным, по сравнению с обычными конструкциями, охлаждением катода [16]. Это обеспечивает лучшее поступление компонентов пробы в плазму разряда, меньшее влияние матрицы пробы на результаты количественного спектрального анализа.

Разработана конструкция камеры тлеющего разряда, позволяющая получать концентрационные профили распределения элементов по глубине для образцов в виде трубок непосредственно на внешней стороне их поверхности [17]. В этом случае отпадает необходимость разрезания и механического выравнивания трубок с целью получения плоской поверхности образца, что может привести к деформированию и разрушению поверхностного (окисленного) слоя, обеспечивает хорошее разрешение по глубине.

Предложена специальная камера с источником тлеющего разряда для определения легких элементов в ядерных материалах [18]. Конструкция камеры обеспечивает защиту персонала и

предотвращает возможные загрязнения рабочей среды лаборатории.

Известно, что в плазме тлеющего разряда с плоским катодом прослеживается неоднородность распределения элементов по поверхности образца [4]. Однако локальность такого контроля весьма ограничена, так как процессы диффузии, конвекции и прохождения электрического тока в плазме разряда нарушают первоначальную картину распределения концентрации атомов после катодного распыления. В работах [19, 20] предложена конструкция прибора с возможностью элементного картирования поверхности твердой пробы. В специальной камере тлеющего разряда на образец накладывается маска с отверстиями, в пределах которых функционирует множество индивидуальных микрозарядов, обрабатывающих разные участки поверхности пробы. В течение отдельных циклов измерения может быть различной комбинация открытых и закрытых отверстий масок. Это позволяет спектры индивидуальных локальных зарядов детектировать селективно, как в спектрометрии Адамара [21], и, подвергая их компьютерной обработке, создавать в результате карту распределения элементов по поверхности образца.

Требования к источнику питания тлеющего разряда обязательно включают в себя способность поджигать и поддерживать горение разряда, распылять материал образца до атомарного состояния. Кроме того, в зависимости от используемого метода анализа накладываются требования эффективного возбуждения атомов пробы для получения их эмиссионного спектра или ионизации атомов для создания соответствующего ионного распределения, и поддерживать постоянным (или воспроизводимым во времени) количество этих веществ, генерирующих аналитический сигнал [13]. Для практического применения в рутинной работе аналитиков тип блока питания также должен удовлетворять определенным критериям, включая его стоимость, сложность и природу анализируемых образцов, персональную склонность аналитика к определенным видам тлеющего разряда и др.

Тлеющий разряд постоянного тока был и остается преимущественно используемым, по сравнению с другими типами тлеющих разрядов, в атомно-эмиссионной спектрометрии, так как является наиболее простым, очень стабильным, хорошо регулируемым [13]. На практике уже эксплуатируется множество коммерческих приборов и приборов лабораторного изготовления для создания тлеющего разряда со стабилизацией

тока, напряжения или мощности, что обеспечивает необходимую гибкость работы. Считается, что поддержание постоянной мощности разряда обеспечивает лучшие результаты при проведении количественного элементного анализа.

Наложение на образец магнитного поля напряженностью несколько сот гаусс (до 1 кГс [14]) от постоянных магнитов заставляет плазму тлеющего разряда деформироваться до круговой структуры [22]. Электроны в плазме такого разряда начинают быстрее двигаться по замкнутым кольцевым траекториям, параллельным катоду [3, 23-26]. Это позволяет увеличить длину пути электронов в кольцевой плазме, время пребывания заряженных частиц в плазме, количество возбуждающих и ионизационных столкновений с атомами и, в конечном итоге, повысить эмиссионную яркость источника (до фактора 5) и эффективность ионизации элементов. Следовательно, подобную конструкцию ячейки тлеющего разряда с кольцевым или плоским магнитом (планарный магнетрон) можно использовать при меньшем давлении [24, 27], чем обычный тлеющий разряд, но при той же величине тока. В таких условиях снижается риск возникновения дугового разряда между анодом и катодом, ослабляются требования к скорости вакуумирования разрядной ячейки, обеспечивается значительно большая эффективность распыления поверхности пробы, сокращается время выхода разряда на стабильный режим горения (время «обжига»), достигаются лучшие аналитические характеристики при регистрации спектров атомной эмиссии и масс-спектров. Обычно в подобных конструкциях тлеющего разряда применяют достаточно сильные керамические (Nd-Fe-B) или металлические (Sm-Co [369]) постоянные магниты, устанавливаемые с противоположной стороны тонкого катода (1-3 мм) или между катодом и анодом [14, 23, 26].

Особенно положительное влияние на аналитические характеристики при наложении магнитного поля на образец заметно для парамагнитных материалов [23]. Но в этом случае получается сферическая форма кратера, что не позволяет использовать подобный разряд для послойного анализа. Обычная, близкая к цилиндрической, форма кратера прослеживается для ферромагнитных материалов. Напряжение зажигания разряда выше для ферромагнитных материалов и увеличивается при понижении давления газа-наполнителя. На эффективность распыления в магнитном поле, как и в случае обычного тлеющего разряда, влияют давление газа и напряже-

ние между катодом и анодом. Авторы [23] приходят к заключению, что наложение магнитного поля в тлеющем разряде выгоднее применять для парамагнитных материалов.

Найдена эмпирическая формула, связывающая давление рабочего газа, напряжение и ток разряда с наложением постоянного магнитного поля [26]. Изучено влияние данных операционных параметров тлеющего разряда на интенсивность линий примесей в малоуглеродистых легированных сталях [28]. Авторы [28] пришли к заключению, что основное преимущество наложения постоянного магнитного поля на тлеющий разряд сводится именно к увеличению яркости спектрального источника. Предел обнаружения примесей Ag, В, Cu, Eu и Mg в водных растворах с использованием разряда с наложением магнитного поля снижается в 3-40 раз, по сравнению с разрядом без поля [22]. Но различие в магнитных свойствах проб, по мнению авторов [28], усложняет градуирование и проведение количественного анализа.

Предложена конструкция лампы Гримма с наложением магнитного поля и введением в ячейку дополнительного аксиального или поперечного электрода (триодная лампа) внутри анодного пространства [3]. Это позволяет при постоянных значениях давления рабочего газа и приложенного напряжения значительно (до 2-10 раз) увеличивать анодный ток. В результате возможно увеличение интенсивности спектральных линий до 8 раз при использовании половинной мощности по сравнению с обычным тлеющим разрядом. Однако при этом значительно увеличивается непрерывный фон в спектре.

Очистку внутренней поверхности анода лампы можно производить с наложением внешнего магнитного поля или, что обычно делается, с помощью механической фрезы [3].

Возможно создание конструкции прибора, сочетающей тлеющий разряд по Гримму с вводом пробы за счет лазерной абляции или вводом аэрозоля, полученного электрораспылением [29].

Еще одним хорошо известным типом тлеющего разряда является тлеющий разряд в полой катодной, ранее очень широко используемый для высокочувствительного эмиссионного спектрального анализа [1, 2, 5, 6]. Основные его преимущества перед разрядом с плоским катодом (по Гримму) заключаются в существенно увеличенном времени пребывания атомов анализируемой пробы в плазме разряда [30], что обеспечивает более низкие пределы обнаружения и возможность использования малых навесок проб [8]. Но

для достижения этих преимуществ необходимо пробу помещать внутрь полого катода, что создает определенные неудобства в работе аналитика.

Для сохранения основных преимуществ указанных двух типов тлеющего разряда (высокой чувствительности в полом катоде и простоты пробоподготовки в разряде по Гримму) предложено использовать плоские массивные металлические образцы с выемкой в виде полого катода (рис. 5, а) или тонкие металлические образцы с накладкой также металлического диска (рис. 5, б), создающие эффект полого катода [31].

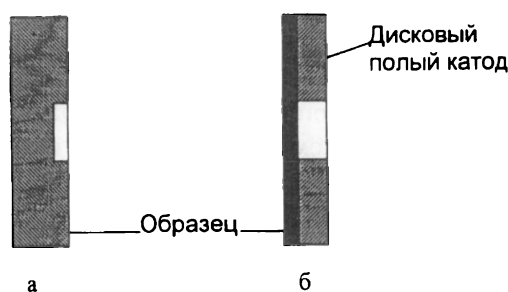


Рис. 5. Создание эффекта полого катода с использованием стандартной лампы тлеющего разряда по Гримму: цилиндрическая выемка в компактном и толстом металлическом образце – а, наложение металлической шайбы на тонкий проводящий образец – б

Для реализации преимуществ каждого типа тлеющего разряда создана конструкция ячейки, позволяющая работать с одним из них по выбору [32]. Отмечается, что предложенная конструкция позволяет проводить анализ в присутствии больших количеств водорода, образуемого при выделении и последующем определении As и Sb в виде гидридов. Многофункциональные лампы подобного типа, использующие единый источник питания, позволяют анализировать микрограммовые навески твердых или жидких проб [33, 34].

Осуществлены модернизации конструкции коммерческой лампы Гримма для реализации тлеющего разряда в полом катоде [35]. Изучены характеристики получающегося в этом случае разряда [36]. Возможна трансформация лампы Гримма в лампу с полым катодом с наложением высокочастотного поля [37].

При реализации конструкции лампы тлеющего разряда по Гримму возможен и обратный подход. Например, в [38] для этих целей используют разборные лампы с полым катодом. В этом случае изучаемые образцы сталей для проведения спектрального анализа в виде полых цилиндров запрессовывают в металлическое кольцо.

Создана конструкция лампы Гримма, имеющая три взаимно перпендикулярных окна для выхода излучения [39]. Это позволяет одновременно наблюдать сигналы эмиссии, абсорбции

и флуоресценции атомов.

Некоторые легко распыляемые металлы (Ag, Au, Pt, Pd и др.) обнаруживают эффект памяти в тлеющем разряде [40]. Для его исключения при переходе к новым типам проб целесообразна смена анода, если это позволяет конструкция разрядной ячейки. Однако в большинстве других случаев для удаления эффекта памяти вполне достаточно обязательной механической очистки поверхности анода фрезой при смене пробы, что требует малых затрат времени (секунды).

Серьезное внимание уделяется усовершенствованию блоков питания, особенно с целью снижения длительности переходных процессов в них и соответствующего повышения точности анализа [41]. Наложение вспомогательного разряда с помощью дополнительного электрода («усиленный разряд») [3], модулирование напряжения питания на разных уровнях (использовано 400 и 700 В [42], 370 и 670 В [43]) в сочетании с применением цифрового синхронного усилителя аналитических сигналов, настроенного на частоты модуляции, позволяет, например, усилить интенсивность эмиссии атомов, устранить спектральные помехи на аналитические линии со стороны линий аргона достаточно простым вычитанием. Последнее обусловлено тем, что при низких напряжениях питания возбуждается излучение только спектральных линий аргона, в то время как при более высоком напряжении – спектральных линий аргона и компонентов пробы. Возможные варианты блоков питания с различными видами напряжений и модуляций, которые могут найти применение для создания тлеющих разрядов, и их сочетаний с разнообразными селективными усилителями сигналов весьма многочисленны, как и задачи аналитиков, и несомненно будут развиваться дальше.

Наиболее распространен в аналитической практике тлеющий разряд постоянного тока [10]. Однако этот вид разряда практически нельзя использовать для атомно-эмиссионного спектрального анализа непроводящих материалов (изоляторов). Если включить непроводящую пробу как катод, то при бомбардировке ее положительно заряженными ионами на поверхности пробы очень быстро накапливается заряд. Этот поверхностный заряд будет взаимодействовать с падающими ионами и предотвращать бомбардировку поверхности пробы положительными ионами. Распыление материала пробы быстро прекратится. Разряд постоянного тока имеет также некоторые ограничения по вкладываемой мощности, возможностям регулирования соотно-

шения сигнал/шум и сигнал/фон, величине разрешения при анализе по глубине слоя и др.

Для существенного расширения аналитических возможностей источника тлеющего разряда по Гримму была изучена возможность применения других способов питания разряда. В настоящее время в аналитической практике применяется три основных типа разряда:

- тлеющий разряд постоянного тока;
- высокочастотный (радиочастотный) тлеющий разряд;
- микросекундный импульсный тлеющий разряд.

Особенности высокочастотного и микроимпульсного тлеющих разрядов рассмотрены далее в соответствующих разделах. Возможны комбинации указанных типов тлеющего разряда с магнитным полем, микроволновым воздействием, лазерной абляцией и др. Это обеспечивает, в общем случае, гибкость управления, возможность анализа с использованием тлеющего разряда широкого ассортимента образцов: металлы, полупроводники, изоляторы, тонкие пленки растворов, газы, органические вещества.

Разработана лампа тлеющего разряда с гелиевой атмосферой и алюминиевым катодом, работающая при напряжении 5 кВ [44] или 10 кВ [45]. В этом случае электроны, эмиттируемые из катода, резко ускоряются в области катодного падения потенциала и приобретают очень высокую энергию. Быстрые электроны в таких разрядах составляют не менее 50 % всех электронов и используются для получения рентгеновского излучения. Подобные тлеющие разряды являются простым и удобным источником электронов для рентгеноспектрального анализа, например, Fe-Mo сплавов [44].

2.3. Катодное распыление материала пробы

Процесс катодного распыления материала пробы можно считать наиболее важным для тлеющего разряда, как техники атомно-эмиссионного анализа компактных проб. Стадия распыления является непосредственно атомной по своей природе, так как аргоновые ионы, бомбардирующие поверхность пробы, проникают только в несколько атомных слоев, теряя полностью свою энергию. Индивидуальные атомы поверхности могут быть распылены, если энергия их связи внутри матрицы пробы меньше, чем передаваемая энергия столкновения. Преимущественно продуктами распыления являются одиночные атомы [46], но в гораздо меньшей степени могут распыляться димеры и кластеры с большим чис-

лом атомов. Распыленные атомы могут быть использованы для генерирования аналитических сигналов в четырех методах анализа: атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектроскопии, а также масс-спектрометрии [13].

При катодном распылении имеет значение перенос высокоэнергетичных частиц (атомных ионов рабочего газа) до твердой фазы, непосредственно распыление и преимущественное направление распыления [14]. Электронно-микроскопическое изучение процессов переноса материала в тлеющем разряде постоянного тока подтвердило, что поступление пробы в разряд происходит нетермическим путем [47]. Таким образом, катодное распыление возможно практически для любого элемента, внедренного в твердую матрицу пробы [46]. Например, тугоплавкие элементы типа Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir и Th имеют скорость катодного распыления, сравнимую с более легкоплавкими металлами, типа Ag, Cu и Au (различие не более фактора 5) [46]. Можно при этом отметить, что давление паров металлов над Ag и W при температуре 2000 К различается на фактор $\sim 10^{13}$. Отделение распыления (пробоотбора) от процесса возбуждения спектральных линий позволяет значительно снизить влияние физических и химических свойств (химического и структурного состава) пробы на результаты количественного анализа [12, 47].

Операционные параметры разряда (давление разрядного газа, напряжение и ток разряда, тип матрицы образца и род рабочего газа) влияют на скорости распыления материала катода (скорость эрозии) и проникновения разряда в тело катода (углубление кратера) [48]. Количество распыленного материала оценивают обычно по произведению распыленного объема пробы (исходя из размера катодного пятна на поверхности пробы, измеренного профилометром) на плотность материала пробы [49] или непосредственно по изменению массы образца.

Распыление поверхности пробы происходит при низком давлении рабочего газа. Для фиксированной мощности разряда скорость распыления в тлеющем разряде постоянного тока заметно снижается с ростом давления рабочего газа [50] (рис. 6). Установлено, что в диапазоне давлений 400-2000 Па скорость распыления материала катода в тлеющем разряде обратно пропорциональна корню квадратному из давления газа P [3]

$$dm/dt = c(1/P^{1/2}),$$

где m – масса распыленного материала; t – время

распыления; c – константа для данного материала матрицы пробы. Однако в высокочастотном разряде наблюдается обратный эффект [50]. При постоянном давлении газа скорость распыления материалов увеличивается с ростом атомной массы рабочего газа: $\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr}$. Присутствие примесей воды в аргоне выше 10 млн^{-1} уже снижает эффективность катодного распыления [51].

Изменение мощности разряда W прямо влияет на скорость распыления [3]

$$dm/dt = kW,$$

где k – константа для данного материала матрицы пробы. Плотность атомов образца в плазме увеличивается с ростом напряжения разряда [52]. Для металлов и сплавов скорость распыления может быть так же описана, как

$$dm/dt = \alpha I(U - U_0),$$

где I и U – ток и напряжение разряда; α и U_0 – константы для данного материала [3].

Авторы [14] отмечают, что действие некоторых операционных параметров на процесс распыления еще изучено слабо, иногда не совсем понятно, а поэтому пока плохо управляемо. Например, известно, что скорость газового потока в тлеющем разряде сильно влияет на скорость распыления материала пробы [14]. Вариации величины газовых потоков для различных диаметров сопел приводят к разным скоростям распыления. Однако вопрос со способом направления потока рабочего газа на образец окончательно еще не решен, хотя имеются некоторые эффективные разработки (см. раз-дел 2.5). До настоящего времени отсутствует ясность в том, при каких операционных условиях желаемое направление распыления может быть главным и можно ли это использовать для улучшения характеристик анализа [14].

При одинаковой мощности тлеющего разряда условия распыления разных матриц проб (например, Ag, Cu, Ni, Co, Fe и их сплавы) близки, так как определяются энергией распыляющих атомных ионов рабочего газа, которая не зависит от природы материала катода [53]. Поэтому скорость распыления не зависит от атомной массы определяемого элемента и типа его химической связи в материале пробы [3]. Но скорость распыления зависит от кристаллической структуры, твердости материала матрицы проб и для наиболее распространенных материалов, распыляемых в атмосфере аргона, она может быть расположена в следующей последовательности:

$$\text{C} < \text{Al} < \text{Fe} < \text{сталь} < \text{Cu} < \text{Cu-Zn} < \text{Zn},$$

что вполне объясняется теорией катодного распыления [3]. Скорость распыления стали в тлеющем разряде линейно возрастает со снижением ее твердости [54]. Отмечено, что скорость распыления металлов высокой чистоты очень быстро снижается с повышением их степени чистоты. Например, скорость распыления Au (99,999 % мас.) составляет только одну десятую от скорости распыления Au (99,99 % мас.) [3].

Соотношение скоростей распыления двух разных металлов можно найти по относительной интенсивности атомных спектральных линий этих элементов [53]. Однако такие соотношения зависят от операционных условий анализа, так как одновременно изменяются характеристики возбуждения спектров. Например, в сплаве Ag-Cu соотношение интенсивностей атомных спектральных линий меди и серебра уменьшается с повышением напряжения и силы тока разряда [55].

Структура поверхности сплавов играет важную роль при определении длительности промежутка времени до начала режима стабильного распыления [55] – длительности «обжига». Отмечено, что разная скорость распыления структурных компонент белого и графитированного чугуна создает трудности для проведения количественного анализа [56]. Однако после достижения некоторого устойчивого режима горения тлеющего разряда (после проведения «обжига») никаких существенных различий в атомно-эмиссионных сигналах определяемых элементов между белым и графитированным чугуном не наблюдается. По мнению авторов, для достижения этого режима необходимо длительное время «обжига» и операционные условия анализа, обеспечивающие высокие скорости распыления [56]. Авторы также отмечают, что в искровом разряде структурные матричные влияния развиты настолько сильно, что делают анализ графитированного чугуна с использованием искрового разряда невозможным.

Для снижения влияния структуры стали на результаты определения углерода рекомендуется повышать температуру образца до 400-500 °C [54]. Графит, присутствующий в виде достаточно крупных включений, имеет существенно меньшую скорость распыления в тлеющем разряде, чем другие структурные компоненты графитированного чугуна, что вызывает эффект влияния структуры матрицы на результаты количественного анализа [57]. Относительная поверхность образца, покрытая углеродом, изменяется во время горения разряда, что ведет к изменению эмиссионного сигнала атомов углерода. Подобное яв-

ление присуще и другим многокомпонентным системам с различной скоростью распыления структурных составляющих, что должно учитываться при проведении количественного анализа [57]. Установлено, что углерод из чугунов распыляется тлеющим разрядом не только в виде атомов, но и в виде кластеров [58].

Таким образом, необходимо помнить, что, поскольку скорости распыления материалов проводящих проб составляют ~ 1 мкм/мин, то, с использованием обычно применяемых экспозиций (десятки секунд), результаты определений могут быть сильно зависимы от наличия в материале пробы крупных неоднородностей (дендриты, включения). Например, в случае гиперэвтектических сплавов размер зерен может составлять миллиметры, что несомненно может повлиять на зависимость интенсивности спектральных линий от времени распыления [3].

При анализе алюминиевых сплавов интенсивность спектральных линий меняется во времени, что также связано с различием в селективности распыления различных крупных фазовых составляющих, последовательно попадающих в зону воздействия разряда. Кроме того, снижение общей эффективности распыления сплава во времени может быть обусловлено избирательным выделением атомов одного элемента на кристаллах другого. Такой эффект, по мнению авторов [55], наблюдается для сплава Ag-Cu.

Наблюдается дрейф электрических характеристик разряда при последовательном распылении материала по глубине пробы, что связано с изменением химического состава пробы [59]. Если поддерживать постоянным рабочий ток, то меняется напряжение разряда, а при стабилизации напряжения происходит изменение разрядного тока. Величина и направление дрейфа тока разряда зависит от эффективности вторичной электронной эмиссии распыляемого слоя [59]. Дрейф электрических характеристик разряда в этом случае дополнительно приводит к изменению интенсивности спектральных линий определяемых элементов. Однако коррекция дрейфа интенсивности спектральных линий изменением давления рабочего газа неправомерна [59]. Отмечается, что при постоянном давлении рабочего газа изменение интенсивности спектральных линий мало при стабилизации напряжения разряда и значительно при фиксировании значения тока разряда.

Повышение скорости распыления однозначно приводит к возрастанию аналитического сигнала в атомно-абсорбционной спектроскопии, но

увеличенный ввод определяемого элемента в плазму разряда не может быть преобразован в очень высокий сигнал атомной эмиссии [14]. Это связано, в первую очередь, с перераспределением энергии на атомные и ионные состояния элементов. Кроме того, при увеличении скорости распыления возрастает интенсивность нерезонансных спектральных линий, а для резонансных линий может наблюдаться самообращение.

Скорости распыления различных сплавов в постоянно-токовом и высокочастотном тлеющих разрядах имеют один порядок величины [60]. Лучшие коэффициенты корреляции интенсивности спектральных линий со скоростью распыления прослеживаются для тлеющего разряда постоянного тока [60].

2.4. Влияние основных операционных параметров

Аналитический атомно-эмиссионный сигнал зависит от всей совокупности рабочих условий тлеющего разряда:

- напряжения питания лампы и силы тока через нее;
- давления и состава газа - носителя разряда;
- количества и состава присутствующих в газе молекулярных примесей;
- времени предварительного «обжига» пробы;
- конструкции разрядной ячейки в целом;
- геометрии катода и качества обработки его поверхности;
- массы катода и материала, из которого он изготовлен;
- способа и глубины охлаждения катода;
- местоположения измеряемой аналитической зоны вблизи плоского катода и др.

В этом разделе мы рассмотрим влияние только основных операционных параметров разряда (напряжение и ток горения, давление рабочего газа, время предварительного «обжига» пробы), которыми может управлять оператор в любом приборе с тлеющим разрядом (контролируемые параметры). Влияние остальных операционных параметров рассмотрено более подробно в соответствующих разделах обзора.

В зависимости от используемого давления аргона для питания разрядной ячейки в случае проведения атомно-эмиссионного анализа необходимо напряжение от 500 до 2000 В при мощности около 100 Вт. Для метода масс-спектрометрии, имеющего гораздо большую чувствительность, требуется существенно меньшая мощность тлеющего разряда: 1-3 Вт [13].

Для данного сорта газа такие операционные

параметры тлеющего разряда, как давление газа, напряжение и ток тлеющего разряда, являются взаимосвязанными: установка значений двух из указанных параметров определяет значение третьего [3]. Поскольку существует такая взаимозависимость, то при практической эксплуатации тлеющего разряда необходима хорошая стабилизация этих параметров. Мнения о том, какие из параметров нужно устанавливать при задании режима разряда, расходятся.

С физической точки зрения, напряжение разряда и давление газа, определяющие длину свободного пути электронов, должны быть заданы при проведении анализа на постоянном уровне, чтобы энергия распыления и возбуждения частиц оставались постоянными [3]. В этом случае значение тока разряда варьируется и, следовательно, изменяется плотность ионов в разряде и количество распыленного материала. При стабилизации тока разряда устанавливается постоянное количество перенесенных в плазму зарядов и распыленного материала катода в единицу времени, что определяет необходимое время измерения конкретного слоя пробы, но случайные изменения напряжения горения сильнее влияют на результаты измерений.

Изучено влияние природы и давления рабочего газа, напряжения и тока горения на аналитические характеристики тлеющего разряда в эмиссионном варианте: величину самопоглощения спектральных линий, температуру катода, скорость распыления, качество кривых многоматричной калибровки, результаты количественного валового и послойного анализа состава проб [15, 61, 62]. Установлено, что напряжение и ток разряда оказывают большее влияние на интенсивность спектральных линий, чем давление рабочего газа [61, 63].

Эмиссия спектральных линий увеличивается с ростом тока и снижается с ростом напряжения и давления [63]. Однако есть данные, что интенсивность спектральных линий материала катода и примесей увеличивается с ростом рабочего напряжения [64]. При использовании модуляции напряжения можно значительно повысить эффективность распыления пробы, уменьшить спектральный фон и повысить соотношение сигнал/фон в 20-50 раз [65].

Считается, что нестабильность тока и напряжения оказывает большее влияние на результаты анализа, чем относительно одинаковое изменение рабочего давления газа. Достижение постоянных значений указанных параметров улучшает результаты анализа [61]. Оптимальные

условия анализа бинарных сплавов Cu-Al (0,5-99,5 % мас. каждого элемента) получены для стабилизированного напряжения питания и постоянного давления аргона [66].

Особенно сильное влияние контролируемых параметров проявляется при так называемом «многоматричном анализе» (широкое варьирование концентраций матричных элементов) с использованием малого числа образцов сравнения. Необходимо стабилизировать режимы по току и напряжению при одновременном поддержании постоянного давления газа для любого вида анализов с использованием тлеющего разряда [61]. Экспериментально установлено [3], что лучшие результаты анализа достигаются, когда давление рабочего газа и мощность разряда поддерживаются постоянными. При поддержании постоянной мощности разряда с увеличением давления газа происходит возрастание разрядного тока и снижение напряжения. Таким образом, мощность разряда является относительно независимой от вариации давления рабочего газа (рис. 6) [3].

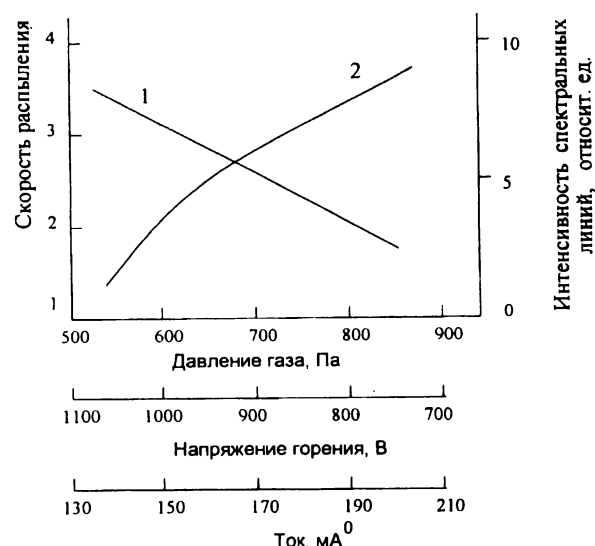


Рис. 6. Характер изменения интенсивности спектральных линий (1) и скорости распыления материала (2) в зависимости от давления газа при постоянной мощности тлеющего разряда постоянного тока

Стабилизация рабочих параметров тлеющего разряда является неперенным условием получения стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала. На первый взгляд в тлеющем разряде это достаточно трудно выполнить, так как при переходе от одного параллельного анализа к другому необходимо разгерметизировать разрядную ячейку, сменить анализируемый образец или переместить место его катодного пятна, вакуумировать лампу, заполнить ее новой порцией чистого рабочего газа до заданного дав-

ления, установить заданную скорость его протока между трубкой и системой рециркуляционной очистки, подать определенное напряжение. Однако в современных приборах данные операции автоматизированы и выполняются с высокой точностью в течение короткого промежутка времени (десятки секунд).

Интенсивность спектральных линий примерно пропорциональна квадрату силы тока. Это обусловлено тем, что от силы тока разряда зависит эффективность двух последовательных процессов: распыление атомов пробы и возбуждение спектра распыленных атомов. Изменение эффективности распыления с ростом величины тока для разных материалов является различным. Относительная интенсивность спектральных линий элементов в конкретной пробе с изменением силы тока может меняться достаточно сильно. При увеличении разрядного тока воспроизводимость результатов анализа обычно ухудшается [8].

Интенсивность спектральных линий Fe и C возрастает с ростом мощности тлеющего разряда и зависит от структуры изучаемых чугунов (белый, серый и ковкий) [58]. Сила тока разряда при постоянном приложенном напряжении также зависит от структуры чугунов. Кроме того, на значение тока разряда влияет содержание углерода в чугуне, структура углеродсодержащего соединения, геометрические размеры и формы графитовых включений. В некоторых случаях можно составить эмпирическое уравнение, связывающее напряжение, ток и состав образца, что позволяет определять концентрации элементов в однотипных образцах (например, медные сплавы, стали и др.) [52].

Распыление поверхностных слоев пробы в тлеющем разряде ведет к постепенной очистке поверхности катода, удалению таких ее загрязнений, как оксиды, пары воды и остатки масла из вакуумной системы [13]. Следовательно, тлеющему разряду необходим некоторый индукционный период, составляющий, в зависимости от типа образца и операционных условий анализа, от нескольких секунд до минут. После этого устанавливается постоянный режим, обеспечивающий стабильное значение аналитического сигнала для гомогенной пробы.

Например, при анализе белых, серых и ковок чугунов установлено, что интенсивность атомных и ионных линий железа растет со временем «обжига» пробы. Для атомной линии углерода наблюдается со временем постепенное снижение интенсивности до постоянного уровня.

Поэтому для анализа рекомендуется использовать большее время предварительного «обжига» (100 с) [58]. Структура сплава Cu-Al (1-12 % мас. Al) заметно влияет на относительную интенсивность линий меди и алюминия, но это влияние заметно снижается спустя 100 с предварительного «обжига» сплава [67]. Подобные особенности отмечены и для многих других видов проб. Поэтому при разработке методик анализа валового состава конкретных материалов необходимо обращать особое внимание на выбор оптимального времени предварительного «обжига» проб.

2.5. Атмосфера разряда

Тлеющий разряд зажигается и горит непрерывно в атмосфере рабочего газа. Тип газа играет особую роль в характеристиках тлеющего разряда, так как определяет процесс распыления материала пробы (скорость распыления, форму кратера, глубину разрешения), механизмы возбуждения и ионизации атомов в плазме тлеющего разряда, хотя последнее еще не всегда пока полностью нашло объяснение [68]. При изменении рабочего газа меняется вольт-амперная характеристика тлеющего разряда, что приводит к вариации энергии частиц в его плазме [3].

Рабочий газ постоянно прокачивается через разрядную ячейку с определенной скоростью (обычно до 500 см³/мин). Это необходимо для отвода тепла, выделяющегося при прохождении электрического тока через ячейку, предотвращения повышения температуры самого газа в ячейке и стенок разрядной камеры [7], стабилизации разряда. С увеличением скорости прокачивания газа повышается напряжение горения, что говорит об увеличении потерь носителей заряда, которые могут быть скомпенсированы повышенной ионизацией [7].

Наиболее легко тлеющий разряд зажигается и горит в атмосфере благородных газов [14]: аргона, неона [14, 69-73], гелия [14, 69, 74-81] или их различных смесей. Во всех коммерческих приборах применяется аргон, и большинство исследовательских работ по тлеющему разряду выполнено с аргоном. Это обусловлено тем, что аргон позволяет наиболее компромиссно сочетать основные требования к рабочему газу в тлеющем разряде по атомной массе газа (необходимо для эффективного распыления проб), первому потенциалу ионизации атомов (необходимо для эффективного возбуждения спектров) и стоимости (необходимо для удешевления эксплуатации прибора). Обычно допустимые требования по содержанию примесей в аргоне следующие: O₂ < 5 млн⁻¹,

$\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ млн}^{-1}$, $\text{CO}_2 < 0.5 \text{ млн}^{-1}$, $\text{H}_2 < 0.5 \text{ млн}^{-1}$, $\text{N}_2 < 70 \text{ млн}^{-1}$. Применяемые давления рабочего газа для аргона составляют 10-1300 Па, для гелия – (70-5000) Па [11]. Повышение давления газа, как правило, снижает мешающее влияние матрицы пробы [16].

Установлена сильная зависимость характера спектров материала катода от природы рабочего газа [70]. Неоднократно отмечается, что структура энергетических уровней рабочего газа оказывает существенное влияние на возбуждение спектральных линий веществ, вводимых в тлеющий разряд [70]. Например, интенсивность эмиссии некоторых групп линий железа в спектральной области менее 190 нм особенно сильно зависит от природы используемого плазменного газа, что объясняется особенностями переноса заряда во время столкновений между атомами железа и газа [69]. При разряде в атмосфере азота спектры Ag (первый потенциал ионизации атомов составляет 7,57 эВ), Al (5,98 эВ), Cu (7,72 эВ), Zn (9,39 эВ) и других элементов практически не содержат ионных линий, а интенсивность атомных линий с энергией возбуждения более 6-7 эВ очень мала [71]. В аргонном разряде наиболее интенсивны атомные линии [3] и появляются слабые ионные линии [71]. При добавлении к аргону (15,76 эВ) неона интенсивность ионных линий меняется мало, но повышается интенсивность атомных линий [71].

В чистом неоне (первый потенциал ионизации атомов составляет 21,56 эВ) ионный спектр становится более сильным, интенсивность некоторых ионных линий может существенно превышать интенсивность атомных линий [70], возбуждаются ионные линии Pb (7,41 эВ) и Bi (7,28 эВ) [71]. Неон обеспечивает получение более интенсивных атомных спектров S (10,36 эВ), Se (9,75 эВ) и Te (9,01 эВ), чем аргон и смесь аргона с гелием [72]. Однако отмечено, что иногда интенсивность некоторых линий металлов в тлеющем разряде в аргоне может быть существенно выше, чем в неоне. Это объясняется селективным возбуждением определенных энергетических уровней атомов и ионов данных элементов метастабильными атомами аргона. Рассматривается возможность возбуждения ионных линий переносом заряда в результате столкновения ионов неона с атомами Pb и Bi [71]. Скорость катодного распыления в неоне практически в два раза ниже, чем в аргоне [73], что соответствует различию их атомных масс.

Значительное повышение интенсивности атомных линий может быть получено при исполь-

зовании смесей He-Ag, что связано с очень высоким первым потенциалом ионизации атомов He (24,58 эВ). Например, смесь аргон-гелий применяют для повышения чувствительности определения углерода в стали [82] (в три раза по сравнению с аргонном), так как линии углерода обладают высокой энергией возбуждения. Предполагается, что возбужденные ионы гелия и его метастабильные атомы имеют большую внутреннюю энергию, что повышает эффективность возбуждения атомов углерода [82].

При разряде в чистом гелии происходит увеличение эмиссии некоторых ионных линий примесного аргона, возбуждаемых, предположительно, за счет столкновения с метастабильными атомами гелия [78]. В то же время наблюдается, например, не увеличение, а снижение интенсивности спектральных линий Na II [77]. Однако в гелиевой плазме тлеющего разряда достигается лучшая чувствительность определения Cu и Al в железных сплавах по ионным линиям, возбуждаемых, по-видимому, резонансным переносом заряда при столкновениях [76]. Отмечается, что атомные линии элементов лучше возбуждаются в аргоне, чем в гелии.

Хотя разряд в гелии хорошо зажигается и горит стабильно, но использование одного гелия в качестве рабочего газа, по мнению авторов работы [73], неприемлемо для целей атомной спектроскопии твердых проб, так как создается низкая плотность атомных паров из-за малой скорости катодного распыления. Тем не менее, разряд в гелии с высокочастотным питанием успешно применяется для анализа подобных проб [80, 81]. В [80] отмечается, что сочетание атмосферы гелия с гибкостью высокочастотного источника обеспечивает возможность регулирования скорости распыления пробы и возбуждения спектров эмиссии в широких пределах.

Свойства гелиевого тлеющего разряда наиболее полезно проявляются при анализе газообразных проб. Например, успешно регистрируются эмиссионные спектры хлора в галогенуглеводородах при высокой стабильности разряда в течение нескольких часов [79].

Отмеченные выше основные особенности действия различных газов достаточно хорошо согласуются, по нашему мнению, с энергиями ионизации и атомными массами N, Ar, Ne и He.

Многие исследователи изучают возможность применения для целей атомно-эмиссионной спектроскопии тлеющих разрядов на смешанных газах. Обзор этого направления исследований опубликован в 2001 г. [68]. Основное внима-

ние уделяется смесям Ar-He, Ar-O₂, Ar-N₂, Ne-He и N₂-He. Авторы заключают, что использование в тлеющем разряде плазмы смешанных газов не всегда оказывает положительное влияние на аналитические характеристики, однако в некоторых случаях может быть достигнут благоприятный эффект. Изучение механизма возбуждения и ионизации атомов в тлеющих разрядах со смешанными газами может привести к улучшению пределов обнаружения в атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии [68].

Наиболее часто рассматривается действие в тлеющем разряде смесей инертных газов с кислородом, азотом и водородом, так как эти элементы входят в примесный или основной состав многих проб, подлежащих анализу. Изучено влияние примесей кислорода и азота в аргоне на величину аналитического сигнала при атомно-эмиссионном анализе кислород- и азотсодержащих материалов [83], а также чистых металлов [84]. Наблюдается уменьшение скорости распыления металлов при увеличении концентрации азота и кислорода в аргоне (проверен диапазон 0-3 % объем.) [84]. Авторами обсуждены процессы, ответственные за это явление. Отмечено, что оба газа могут инициировать химические реакции в плазме, что может привести к снижению концентрации атомов других определяемых элементов в плазме разряда [83]. Установлено, что подобные влияния могут проявляться уже при содержании газов в аргоне выше 0,1 % об. В зависимости от природы определяемого элемента может наблюдаться усиление или ослабление интенсивности его спектральных линий [83, 85].

По данным авторов [86] уже малые количества кислорода значительно изменяют характеристики аргонной плазмы, так как наблюдается сильное гашение эмиссии распыленных атомов пробы и аргона. Возможность подобного отрицательного эффекта необходимо, по-видимому, обязательно учитывать при проведении количественного анализа кислородсодержащих матриц.

При добавлении даже малых количеств водорода к аргону наблюдается появление непрерывного эмиссионного фона, особенно в области 220-240 нм, и молекулярных полос гидридов элементов, составляющих пробу, и снижение интенсивности спектральных линий всех элементов (материала пробы и плазмообразующего газа) [87, 88]. Найдено, что изменения интенсивности спектральных линий различны для атомов и ионов меди, атомов и ионов аргона [89]. Только для кремния отмечено повышение эмиссии атомов [88]. Даже малые примеси водорода к аргону ухудша-

ют разрешение по глубине при проведении послойного анализа [89]. Вольт-амперная характеристика разряда в чистом водороде имеет максимум [90]. Это типично для аномального тлеющего разряда, переходящего в дуговой разряд, что противоположно разряду в аргоне [90]. Наличие максимума вольт-амперной характеристики объясняет увеличение самораспыления катодного материала в разряде при высоких токах.

Таким образом, примесные содержания кислорода, водорода и паров воды в составе рабочего газа и пробы очень сильно влияют на результаты количественного анализа. Поэтому для снижения степени их влияния используют чистый рабочий газ или замкнутую циркуляционную систему очистки газов, принимают специальные меры против загрязнения поверхности пробы указанными примесями (см. раздел 2.6).

Добавки водорода к неону при одинаковых условиях тлеющего разряда не вызывают появления непрерывного фона; ослабление интенсивности спектральных линий происходит в существенно меньшей степени (или даже вообще не заметно), чем в случае аргона, а для кремния вновь отмечено повышение эмиссии атомов [87]. Соотношение интенсивностей спектральных линий в случае смеси Ne-H₂ отличается от наблюдаемого для смеси Ar-H₂. По мнению авторов [87] все это подтверждает, что процесс эффективного гашения метастабильных уровней атомов аргона (11,55 и 11,72 эВ) приводит к Пеннинговскому возбуждению молекул водорода с последующим разрушением до атомарного состояния с излучением континуума. Поскольку в неоне подходящих энергий метастабилей нет, то это и ведет к различию наблюдаемых эффектов.

Авторы [87, 88] приходят к очень важному выводу, что одинаковые явления в аргоне и неоне наблюдаются, когда водород вводится вместе с рабочим газом или находится в образце. В присутствии водорода происходит также изменение условий катодного распыления материала пробы [87]. Влияние добавок азота и кислорода к аргону (газы, нитриды, оксиды), по мнению авторов [88], может привести к подобным типам эффектов и нуждается в дальнейшем исследовании.

Большое значение имеет способ подачи рабочего газа в ячейку тлеющего разряда. Например, при использовании в ячейке анода с поллой стенкой, через которую подается рабочий газ, происходит повышение эффективности распыления материала катода [73]. Дополнительный подвод аргона к поверхности катода через 6 узких сопел

в аноде (суммарная скорость подачи аргона 200 мл/мин) увеличивает скорость эрозии практически в три раза, однако при этом происходит снижение интенсивности спектральных линий материала катода (Cu) [91]. Добавочный поток рабочего газа, направленный параллельно поверхности катода, предотвращает осаждение примесей из него в виде пленки на поверхность катода [92]. Это очень важно в случае определения в пробах низких содержаний углерода в условиях возможности загрязнений от примесей органических веществ в рабочем газе.

Поскольку параметры рабочей атмосферы тлеющего разряда оказывают существенное влияние на его аналитические характеристики, то при разработке конкретных приборов уделяется самое серьезное внимание возможностям их регулирования и стабилизации. Обычно выполняется автоматическая или полуавтоматическая система напуска и регулировки давления рабочего газа, предварительно очищенного от паров воды, в камеру тлеющего разряда. Цикл смены образцов и установки давления составляет обычно десятки секунд, воспроизводимость установки давления составляет 1 % [93].

2.6. Подготовка проб

Для постоянно-токового тлеющего разряда по Гримму образец должен быть проводником или, по крайней мере, полупроводником [13]. Использование вторичного проводящего катода [94] расширяет область применения такого разряда и на изоляторы, но только в применении к масс-спектрометрии, обладающей значительно большей чувствительностью, чем метод атомно-эмиссионной спектрометрии.

Поскольку скорости распыления проводящих материалов проб в лампе Гримма составляют ~1 мкм за 60 с, то, следовательно, для обычного валового анализа проб при экспозиции в несколько десятков секунд используется только тонкий верхний (микронный) слой [3]. Это накладывает некоторые ограничения на качество подготовки поверхности проб металлов и сплавов к анализу. Лучшие результаты достигаются при шлифовании поверхности проб абразивными материалами с малым размером зерна. Но это требует больших затрат времени. Поэтому обычно для рутинных работ проводят последовательную подготовку поверхности проб обработкой различными шлифовальными бумагами с понижением размера их зерна [3].

Тлеющий разряд весьма чувствителен к содержанию кислорода и водорода в рабочем газе (см.

раздел 2.5). Но данные примеси могут присутствовать и в материале пробы, особенно на ее поверхности. Удаление поверхностных загрязнений в тлеющем разряде требует длительного времени «обжига», поскольку, как уже сказано, скорости распыления материала пробы являются достаточно низкими. Поэтому при пробоподготовке необходимо избегать нагревания поверхности пробы, чтобы снизить степень ее окисления [3]. Особенно это рекомендуется для металлов, обладающих повышенным сродством к кислороду (Mg, Al, Ti, Zr, редкоземельные элементы), и сплавов на их основе.

Порошкообразные пробы металлов можно прямо превращать в компактный материал способом плавки или прессования. Например, для прессования порошков Ag, Au, Pt и Pd достаточно давления ~20000 кг/см² [40]. Иногда металлические порошки прессуют на подложке другого металла (например, In [95]).

Твердые непроводящие материалы (природные и геологические пробы [30, 47], известняк [96], промышленные оксиды [97, 98] и нитриды [97], негашеная известь [99], почвы, руды и осадки [30], ткани животных, растений [30] и др.) сушат, при необходимости – озолотят [30], измельчают до крупности менее 50-100 мкм, гомогенизируют, смешивают с металлическим порошком и прессуют в таблетку. Это дает возможность получить проводящую поверхность образца, позволяющую провести анализ в тлеющем разряде постоянного тока. Но при этом неизбежно происходит разбавление образца [10, 100].

Брикетиrowание порошкообразных непроводящих материалов осуществляют с высокочистыми металлическими порошками Ag [10, 30, 100], Al [101], Cu [10, 30, 96-100, 102-104], Ga [10], In [10], Ni [102], Ta [10, 30] и порошком графита [10, 30, 100]. Такие связующие порошки обладают хорошей пластичностью для прессования, достаточно низкой ценой, возможностью варьирования их размеров частиц [10]. Иногда используется вариант прессования подобного брикета на металлической подложке [96]. Медь является наиболее популярным связующим материалом для прессования [30], так как обладает хорошими механическими свойствами, отличной тепло- и электропроводностью, высокой скоростью распыления, достаточной чистотой промышленных порошков. Наблюдается влияние условий подготовки прессовок оксидов металлов с порошком меди на скорость распыления, стабильность тлеющего разряда и интенсивность излучения спектральных линий [98].

При брикетировании непроводящих порошков на результаты анализа влияет соотношение содержаний проводников и изоляторов в брикете, размер зерна, степень однородности и плотности брикетов [105]. Однако в случае достаточно тонкодисперсной структуры порошкообразных анализируемых образцов, физические и химические свойства их не оказывают влияния на результаты анализа [8]. Это позволяет при анализе достаточно разнообразных материалов (горные породы, минералы, руды, шлаки, цементы, стекла) использовать синтетические образцы сравнения на основе карбоната кальция и оксида кремния. Отмечено, что если скорости распыления непроводящего (проба) и проводящего (связка) материала различаются очень сильно, то это может привести к дрейфу аналитического сигнала [30].

Для подготовки к анализу проб костей (определение С, Са, Na, Mg, Р) предложены различные варианты: использование металлических держателей для образцов толщиной менее 1 мм, внедрение образцов в проводящую резину, капсулирование в полиметилметакрилат, превращение в пасту на подложке меди или стекла [79]. С медицинской точки зрения, лучшим признан способ капсулирования, так как он требует меньшего количества костного материала и процедура подготовки пробы является простой для клинической лаборатории.

При отборе проб атмосферных аэрозолей воздух прокачивают через импактор и частицы аэрозоля осаждаются прямо на металлическую пластинку, которую далее можно использовать вместо катода [106].

Для проведения прямого анализа непроводящих проб используют высокочастотный тлеющий разряд (см. раздел 4). В этом случае компактные и пленочные полимерные материалы перед анализом промывают метанолом и сушат воздухом [107]. Порошкообразные материалы прессуют в брикеты с использованием нейтральной связки. Некоторые непроводящие материалы, например стеклянные порошки [108], хорошо прессуются без связующего.

2.7. Количественный спектральный анализ

Для количественного элементного анализа с тлеющим разрядом, как и в случае других источников возбуждения атомных спектров, используют относительный (сравнительный) метод градуирования, так как интенсивность спектральных линий зависит от множества факторов распыления пробы и возбуждения спектра [30]. В

общем случае такую функциональную зависимость можно выразить следующим образом [109, 110]:

$$J_{El,\lambda,M} = q_M C_{El,M} S_{El,\lambda} E_{El,\lambda},$$

где $J_{El,\lambda,M}$ - интенсивность эмиссии спектральной линии с длиной волны λ элемента El в матрице M; q_M - скорость распыления матрицы образца M; $C_{El,M}$ - концентрация элемента El в матрице M; $S_{El,\lambda}$ - калибровочная функция для спектральной линии элемента El на длине волны λ ; $E_{El,\lambda}$ - функция возбуждения спектральной линии элемента El на длине волны λ .

Следуя этой зависимости, градуирование можно проводить с использованием образцов сравнения, подготовленных единообразно с анализируемыми пробами, что обеспечивает одинаковость условий распыления катода и возбуждения спектральных линий определяемых элементов, или, для более полного соблюдения идентичности указанных условий, использовать метод добавок (для порошкообразных образцов) [30]. Для компактных образцов при градуировании желательно соблюдать, помимо обязательной близости матричного химического состава, также и одинаковость между пробами и образцами сравнения в термической и механической обработке поверхности образца. В этом случае проблем с проведением количественного элементного анализа практически не возникает. Для брикетированных проб должны использоваться брикетированные по аналогичной методике образцы сравнения. Жидкости и суспензии для анализа можно наносить на порошки (С, Си и др.), высушивать и прессовать. Образцы сравнения для таких проб должны готовиться подобным образом.

При вводе газообразных проб в тлеющий разряд, то есть когда отсутствует стадия распыления материала пробы, интенсивность спектральных линий определяемых элементов пропорциональна концентрации их атомов в плазме разряда. Например, соотношение интенсивностей спектральных линий углерода и хлора при вводе галогенуглеводородов в тлеющий разряд пропорционально относительному содержанию данных элементов в органическом веществе [111]. Это позволяет подходить к определению формулы углеводорода.

При анализе твердых проб матричные эффекты в лампе Гримма, из-за нетермического характера поступления атомов пробы в зону возбуждения, ослаблены по сравнению с другими спектральными источниками [1]. В определенной степени тлеющий разряд подавляет «металлургии-

ческую историю» и влияние состава пробы на результаты анализа [2].

Например, при анализе малолегированных сталей в большинстве случаев для каждого определяемого элемента можно пользоваться единым градуировочным графиком для всех типов проб [1]. Для сплавов Al-Ni, Fe-C отмечена линейная связь между интенсивностью спектральных линий и концентрацией элементов [112]. Проблемы калибровки и матричных эффектов для некоторых видов анализируемых материалов незначительны [11]. Для градуирования определения примесей в чистых металлах (Ag, Au, Pd, Pt) достаточно двух образцов сравнения [40] и использования абсолютной интенсивности спектральных линий. При определении Ag, Au, Cu, Pb, Fe, Zn в чистом золоте лучшая погрешность достигнута при измерении по абсолютным интенсивностям спектральных линий, чем при использовании в качестве внутреннего стандарта линии золота. При определении золота по суммарному содержанию примесей достигнута абсолютная погрешность анализа 0,006 % мас., что сравнимо с пробирным анализом (0,005 % мас.) [113]. В высокочастотном разряде также возможен анализ без внутреннего стандарта [114]. Можно привести множество других подобных примеров.

При анализе сплавов, когда концентрации их матричных компонентов варьируются в широких пределах (до двух порядков величины), наблюдаются нарушения линейной связи между концентрацией элементов в сплаве и интенсивностью их спектральных линий. Например, такой эффект отмечен для гиперэвтектических сплавов алюминий-кремний [112]. Градуировочные графики в бинарных сплавах Ag-Cu (0,3-99,7 % мас. каждого элемента) заметно искривлены, что объясняется матричным эффектом за счет зависимости от состава пробы параметров разряда [115], и, по-видимому, скорости распыления сплавов. Искривленные графики в этом случае обычно спрямляются в относительных координатах типа: $\lg(J_{Cu}/J_{Ag}) = f(C_{Cu}/C_{Ag})$ и $\lg(J_{Al}/J_{Si}) = f(C_{Al}/C_{Si})$, что повышает точность и правильность анализа, сокращает потребность в образцах сравнения. Для бинарных сплавов Cu-Al (0,5-99,5 % мас. каждого элемента [66], 1-12 % мас. Al [67]), Cu-Zn и Cu-Zn-Pb [49] прямолинейные графики получены только при использовании относительных координат: $\lg(J_{Cu}/J_{Al}) = f(C_{Cu}/C_{Al})$, $\lg(J_{Zn}/J_{Cu}) = f(C_{Zn}/C_{Cu})$, $\lg(J_{Pb}/J_{Cu}) = f(C_{Pb}/C_{Cu})$. Поэтому при анализе сплавов рекомендуется градуирование осуществлять с использованием элемента сравнения [40], учитывающего скорость распыления

матрицы пробы и изменение условий возбуждения спектров.

Использование стандартных образцов белого чугуна при определении C, P, S и Si в сером чугуне не позволяет в обычных условиях получать правильные результаты [116]. Однако длительное энергичное предварительное распыление образца ("обжиг") белого чугуна перед построением градуировочной зависимости дает возможность полностью устранить различие в матричных эффектах, проявляемых при анализе серого чугуна [117]. В этом случае можно использовать единые образцы сравнения для многоматричного анализа.

Для высоколегированных сталей матричный эффект проявляется достаточно сильно и поэтому для каждого элемента и каждого вида сталей необходим свой градуировочный график [1]. Различие, в первую очередь, обусловлено разной скоростью распыления конкретных материалов. Влияние состава матрицы пробы проявляется обычно в смещении и изменении угла наклона градуировочных кривых при анализе сталей и сплавов разного состава [118]. Однако, например, если температура образца поддерживается на уровне 500-600 °C [119], то определение C, Cr, Mn и Ni в высоколегированной стали с различной термообработкой возможно по единому графику для каждого элемента. Для C и P ход градуировочных графиков в сталях и железном литье зависит от матрицы, которая определяет скорость распыления материала [120]. Для учета этого можно измерять интенсивность излучения линий матричного элемента.

Подобные закономерности наблюдаются и для других металлов и сплавов. Например, сильные влияния матрицы на интенсивность спектральных линий Fe, Mn, Ni и других элементов (смещение и изменение угла наклона градуировочных кривых) отмечены при анализе различных медных сплавов [52]. По данным [118], расхождение результатов в таких случаях может достигать 10-30 % отн. в зависимости от определяемого элемента и компонентов сплава.

Обсуждены вопросы химической активности следовых примесей, присутствующих в тлеющем разряде [121]. Изучение влияния содержания Mn и Pb в сплавах Cu-Zn показало [49], что интенсивность спектральных линий меди и цинка линейно связана со скоростью распыления материала сплава, но различается, в зависимости от типа сплава. Изменение концентрации свинца приводит к изменению относительной интенсивности атомных линий меди и цинка. Марганец

снижает скорость распыления материала сплавов. При ослаблении разряда различия в скорости распыления материала сплавов с различными фазами практически не наблюдаются [49]. В случае анализа алюминиевых сплавов интенсивность спектральных линий меняется на протяжении разряда, что связано с различием в селективности распыления различных фазовых составляющих. Сила тока разряда и эффективность распыления материала сплава Cu-Al (1-12 % мас. Al) линейно снижаются с ростом концентрации алюминия [67]. Таким образом, свое влияние может оказывать и состав, и структура сплава [118].

Следовательно, при количественном спектральном анализе с использованием тлеющего разряда в первую очередь могут возникать проблемы с неодинаковостью скорости поступления компонентов пробы в разряд, приводящие к осложнению градуирования [122]. В литературе описана простая теория для описания количественных изменений в относительном вкладе различных фаз в поток распыляемого материала, входящего в плазму разряда [57], и формулы, выражающие интенсивность спектральных линий определяемых элементов как функции скорости распыления и стехиометрии структурных компонентов.

Основываясь на рассмотрении переноса излучения внутри тлеющего разряда, автор [123], используя двухзонную модель вдоль оси разряда, предлагает описывать интенсивность спектральной линии следующим образом:

$$J_{\text{El},\lambda,\text{M}} = q_{\text{M}} R_{\text{El},\text{M}} C_{\text{El},\text{M}} \exp(-\beta_{\text{El}} q_{\text{M}} C_{\text{El},\text{M}}),$$

где $R_{\text{El},\text{M}}$ и β_{El} – экспериментальные константы, отражающие фундаментальные процессы в тлеющем разряде в виде функций от операционных условий анализа.

Точный учет эффективности распыления образца при послыном анализе в высокочастотном тлеющем разряде в присутствии водорода возможен с использованием относительной скорости испарения, описываемой калибровочной функцией второго порядка [85]:

$$C_{\text{El},\text{M}} (q_{\text{M}} / q_{\text{ref}}) = k_{\text{El},1} R_{\text{M}} J_{\text{El},\lambda} + k_{\text{El},2} (R_{\text{M}} J_{\text{El},\lambda})^2 + b_{\text{El}},$$

где $q_{\text{M}} / q_{\text{ref}}$ – относительная скорость (устанавливается отдельно) распыления матрицы изучаемого материала по сравнению с материалом, выбранным для сопоставления (масса/единица площади); b_{El} – фоновый сигнал; $k_{\text{El},1}$ и $k_{\text{El},2}$ – коэффициенты регрессии, устанавливаемые при градуировании; $C_{\text{El},\text{M}}$ – известна *a priori*, R_{M} – функ-

ция, названная авторами как «величина обратной относительной эмиссии», учитывающая изменение катодного потенциала V_{dc} и концентрации мешающего компонента (водорода) в пробе. Одной из форм представления и учета R_{M} может быть выражение

$$R_{\text{M}} = \{1 + k_{\text{El},3} (V_{\text{dc}} - V)\} \{1 + k_{\text{El},4} J_{\text{H}}\}.$$

Здесь V – напряжение сравнения (например, 700 В); J_{H} – интенсивность спектральной линии водорода; $k_{\text{El},3}$ и $k_{\text{El},4}$ – коэффициенты регрессии, устанавливаемые при градуировании. Использование подобной коррекции градуировочных зависимостей (многоматричная калибровка) позволяет, по мнению авторов, анализировать компактные образцы и покрытия разнообразного состава, существенно изменяющие характеристики разряда в присутствии значительных количеств водорода.

Долго- и кратковременная стабильность результатов измерений, точность анализа, динамический диапазон градуирования улучшаются при правильном выборе элемента и линии внутреннего стандарта [124]. Рекомендуется использование внутреннего стандарта для повышения точности анализа сталей и сплавов [125]. В [126] для высокочастотного тлеющего разряда с наложением постоянного магнитного поля использование внутреннего стандарта позволило улучшить линейность градуировочного графика до динамического диапазона 3-4 порядка.

Вариации интенсивности сигналов определяемых элементов в зависимости от толщины образца также количественно корректируются с использованием линий внутреннего стандарта (линии Ag I). Это позволяет получать линейные градуировочные графики для диапазона 1-500 млн⁻¹ [127]. Изучено поведение интенсивности спектральных линий Ag I с целью использования данных линий для исключения влияния скорости распыления образца на результаты анализа [52].

Интенсивность линий эмиссии с разным фоновым уровнем в различных матрицах также требует проведения дополнительной межэлементной коррекции для одного из многих матричных элементов [109]. Это позволяет повысить точность анализа.

Регистрируемые при послыном анализе профили «Интенсивность спектральной линии – время» зависят от параметров распыления и возбуждения [110]. Поэтому алгоритм количественного послыного анализа с использованием постоянно-токового и высокочастотного разрядов должен учитывать скорость распыления образца [109] и

эффективность возбуждения спектральных линий [110]. С учетом этих факторов интенсивность спектральной линии получается независимой от материала матрицы [128].

При послойном анализе получение надежной математической зависимости между интенсивностью спектральных линий, с одной стороны, тока и напряжения разряда, с другой стороны, является основой получения количественных данных, так как позволяет привести результаты измерений к стандартным условиям возбуждения и, в дальнейшем, преобразовать в концентрацию определяемых элементов [129]. Для изучения состава по глубине распыления пробы установлены зависимости интенсивности спектральных линий элементов от тока, напряжения разряда и константы, индивидуальной для каждой аналитической линии [130]. Для количественного послойного анализа используют специальные уравнения, учитывающие взаимную зависимость интенсивности спектральных линий, скорость катодного распыления и ток разряда [131].

При атомно-эмиссионном спектральном анализе покрытий с использованием тлеющего разряда распылению подвергается не менее двух различных матриц (собственно покрытие и подложка), имеющих обычно существенно разные скорости распыления. Кроме того, как правило, очень сильно изменяется химический состав слоя внутри покрытия. Это нужно обязательно учитывать при количественном анализе, в первую очередь используя набор соответствующих градуировочных образцов (это выполнить достаточно сложно) или учитывая скорость распыления разных материалов. Например, при послойном анализе антикоррозийных покрытий на стали необходимо построение градуировочных характеристик для учета вариаций скорости катодного травления образца [132].

В общем случае модели количественного анализа покрытий должны обеспечивать независимость результатов анализа от состава матрицы. Описание подобных моделей было уже более подробно приведено в [133]. Первая модель – “аппроксимация эмиссионного выхода, независимого от состава матрицы”, основана на учете известной скорости распыления пробы и наблюдаемых межэлементных влияний. Вторая модель – “многоматричная калибровка”, применяемая для случая, когда скорости распыления известны не для всех анализируемых проб. В этом случае для построения градуировочной зависимости применяется система уравнений связи, учитывающая

известные скорости распыления некоторых проб и наблюдаемые межэлементные влияния между всеми компонентами. Решение системы осуществляется минимизацией функции погрешности определения.

Изучены возможности многоматричной калибровки для широкого диапазона возможных сплавов на основе никеля [134]. Рассмотрена передача погрешностей в многоматричном атомно-эмиссионном спектральном анализе и развит формализм для расчета погрешностей калибровочных параметров, факторов распыления и определения концентрации по стандартной модели. В работе [83] разработана нейронная сеть для классификации сплавов по результатам оценки их химического состава с помощью тлеющего разряда. Для работы сети проведена многоэлементная калибровка (7 элементов) с использованием 37 сплавов на основе никеля и 15 сплавов на основе железа [83]. Система может распознавать многие сплавы, но авторы отмечают, что в некоторых случаях возможны неоднозначные решения.

Изучено влияние неоднородности распределения примесей на результаты послойного анализа [135]. Установлено, что основные погрешности связаны с селективностью катодного распыления отдельных металлических фаз в образце. Использование внутреннего стандарта не позволяет устранить это влияние.

Разработаны специальные образцы сравнения сплавов Zn-Al для послойного анализа цинковых покрытий [136]. Образцы были предварительно аттестованы химическим способом и результаты сопоставлены с интенсивностью спектральных линий и факторами распыления этих образцов в тлеющем разряде [136]. В результате была реализована статистическая модель “аппроксимации выхода эмиссии, независимого от состава матрицы”, для относительной интенсивности спектральных линий определяемых элементов.

Для градуирования определения толщины пленки методом атомно-абсорбционного анализа используют образцы сравнения с известной толщиной покрытия, полученные методом электровыделения [137].

2.8. Анализ поверхности и валовой анализ проб

Физическая природа стадии распыления атомов пробы в тлеющем разряде позволяет реализовать фактически два способа элементного анализа: анализ поверхности и валовой (усредненный) анализ. При последовательном удалении

верхних слоев материала пробы, толщиной, близкой к атомным слоям, в начальный момент разряда реализуется первый способ, а затем, при накоплении и интегрировании информации от большого числа атомных слоев, первый способ анализа трансформируется во второй [13]. Таким образом, валовой анализ гомогенных образцов в тлеющем разряде представляет собой распространение способа анализа поверхности на большое число атомных слоев.

Метод хорошо подходит для качественного анализа поверхности: изучение коррозии, диффузии, пассивации [122]. Возможно изучение гомогенности распределения элементов в поверхностных слоях твердых проб [138]. При этом можно изучать достаточно большие поверхности с разрешением на уровне миллиметров. Для реализации этого разработан конкретный прибор и программа визуализации [138].

Тлеющий разряд постоянного тока наиболее подходит и предназначен для рутинных атомно-эмиссионных измерений валового содержания примесей в сплавах и высокочистых металлах. Разряд обеспечивает стабильные условия распыления, стабильные условия возбуждения спектра и низкие пределы обнаружения (0,01-1,0 мкг/г [11]) для почти всех элементов Периодической таблицы, широкий линейный диапазон градуировочного графика, высокую точность анализа, возможность определения неметаллов. Техника анализа для аналитиков является очень простой. Потребление электрической энергии, химикатов, материалов, необходимых для создания и поддержания плазмы, является низким [11], время анализа – коротким [122]. Обычные экспозиции при анализе составляют десятки секунд. Подчеркнем еще раз, что основное достоинство тлеющего разряда, проявляемое в таком виде анализов в первую очередь, это возможность непосредственного анализа твердых компактных проб [139].

В первую очередь атомно-эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом применима для спектрального анализа металлов и сплавов, различных непроводящих материалов, включая осадки, почвы, аэрозольные частицы, ткани животных и растения [9, 30 и др.]. Возможен элементный анализ жидкостей (в том числе воды) и растворов [30].

Отмечается применимость тлеющего разряда для возбуждения спектров галогенов (Cl, F) и молекул [11]. В этом разряде достаточно просто можно анализировать газообразные образцы при прямом их введении [14, 30]. Первоначально тлеющий разряд в некоторых случаях использовали

в качестве ионного источника для масс-спектрометрического анализа органических веществ. Сейчас с его помощью осуществляют элементный анализ газов: определение галогенов, фосфора, серы в различных газообразных соединениях; определение As, Sb, Se, Sn, Pb и Te, выделяемых из растворов методом экстракционной газовой экстракции в виде гидридов [14]. Вводимые в тлеющий разряд газы должны быть предварительно осушены, обычно путем охлаждения до 1 °C [14]. Имеются примеры сочетания гидридной генерации с проточной инжекцией гидридов в тлеющий разряд [14]. Возможен ввод газов, полученных предварительным термическим испарением проб [30].

Изучены возможности применения постоянно-токового и высокочастотного тлеющих разрядов в качестве атомно-эмиссионных детекторов для капиллярной газовой хроматографии при определении различных форм ртути (метилловые и этиловые соединения ртути, неорганическая ртуть) [140]. Возможно технологическое использование тлеющего разряда для удаления токсичных загрязнений или вредных газов в воздушных потоках при низком давлении [141] с одновременным контролем интенсивности эмиссионного спектра хлора. Это позволяет отработать методику разложения токсичных хлорорганических соединений.

Есть множество опубликованных примеров успешного применения тлеющего разряда постоянного тока по Гримму для анализа состава поверхности и валового состава металлов, сплавов и других объектов анализа. Для ознакомления с этими данными можно рекомендовать обзор [142] и табл. 1. Данные в табл. 1 расположены по году опубликования.

Возможно использование тлеющего разряда для анализа поверхности и валового анализа с помощью атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектроскопии, а также и масс-спектрометрии [167]. Но эти достаточно обширные вопросы не входят в область рассмотрения данного обзора. Однако здесь необходимо отметить, что уровень атомной флуоресценции от распыляемых в разряде атомов существенно превышает их эмиссионный сигнал [168]. Это может снизить пределы обнаружения элементов [168], но приборы такого типа пока не создаются.

Как уже отмечено в разделе 2.1 для тлеющего разряда по Гримму характерно возбуждение узких спектральных линий эмиссии элементов. Однако, чтобы оптимально использовать подобное преимущество источника возбуждения спек-

тров, необходимы приборы высокого спектрального разрешения [14]. По оценкам авторов [14], требуемое разрешение спектрального прибора с тлеющим разрядом должно составлять более 100000. Это позволит реализовать теоретически прогнозируемые соотношения интенсивности

спектральных линий к интенсивности фона, возможные в проявлении из торцевого источника спектров с плоским катодом [14]. По мнению авторов [14], Фурье-спектрометрия может быть идеальной для измерения и регистрации эмиссионных спектров тлеющего разряда по Гримму.

Таблица 1

Примеры практического использования тлеющего разряда постоянного тока по Гримму для атомно-эмиссионного анализа различных объектов

Литература	Объект анализа	Определяемые элементы	Примечание
1	2	3	4
64	Сталь	Fe, Cr, Mo, Ca, Si	ПО $\approx 0,001$ % мас.
112	Сплавы Al-Si, Al-Ni, FeC	Al, Si, Ni, Fe, C	-
96	Известняк	Ca, Si, Al	Прессование с Cu-порошком
35	Разные марки стали	C, P, S, B, Al	-
113	Золото (99,5 % мас.)	Ag, Au, Cu, Pb, Fe, Zn	Погрешность определения золота 0,006 % абс.
143	Различные стали после отжига, механической обработки, электро-химической полировки, фосфатирования, пассивирования и др.	45 элементов	Глубина проработки поверхностного слоя 0,8-1,0 мкм
144	Медные сплавы (1,5-12,0 % мас. Al) после 4 видов термообработки (бейнит, перлит, α и β_2 -фазы)	Al, Cu	Устранение влияния структуры сплавов
28	Малоуглеродистые легированные стали	Примесные	Наложение постоянного магнитного поля
120	Стали и железное литье	C, P, S	ПО $\approx 0,002$ % мас.; $S_r = 0,03$
115	Сплавы Ag-Cu (0,3-99,7 % мас. каждого)	Ag, Cu	-
72	Различные объекты	S, Se, Te	ПО $\approx n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-3}$ %
66	Сплавы Cu-Al (0,5-99,5 % мас. каждого)	Al, Cu	Рассмотрены вопросы градуирования
58	Чугун белый, серый и ковкий	Fe, C	Изучено влияние операционных параметров и структуры чугунов
145	Стали и никелевые сплавы	Fe, Pb, Mn, Bi, Mo, Cr, Al, Cu, Co, Si, Sn	Преимущества перед искровым источником
67	Сплавы Cu-Al (1-12 % мас. Al)	Al, Cu	Единый градуировочный график для разных структур; $S_r = 0,007$ - $0,012$
146	Сплавы Cu, сплавы Fe	Pb, S, Zn, Mn, S, Si	Наложение высокочастотного поля
146	Горные породы	Ba, Cs, K, La, Li, Na, Rb, Tl	Брикетиrowание с порошками Cu и Ni; ПО $\approx (0,4-130) \cdot 10^{-4}$ % мас.
38	Различные марки стали	Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si, V	$S_r = 0,012$ - $0,06$
49	Сплавы Cu-Zn (α , $\alpha + \beta$, β , $\beta + \gamma$), Cu-Zn-Pb (Zn 0-52 % мас., Pb 0-14 % мас.)	Cu, Pb, Zn	-
147	Стали	C, P, S	ПО $< 10^{-4}$ % мас.
148	Стали, чугуны, цветные металлы, шлаки	Примесные и основные	ПО от 10^{-4} % мас.
149	Различные материалы, жёсть	32 элемента, Al, Cu, Mn, S, U	-
150	Сталь нержавеющая, Покрyтия на Fe	P (0,006-0,042 % мас.), Zn	-
151	Медь, железо, никель	CuO, NiO, Fe ₂ O ₃	ПО $\approx 0,001$ - $0,002$ % мас.

Продолжение табл.1

1	2	3	4
15	Сплавы Cu-Zn, Cu-Zn-Pb	Примесные, сопутствующие, основные	-
52	Сплавы меди	Fe, Mn, Ni	-
40	Чистые металлы Ag, Au, Cu, Pd, Pt	Примесные	ПО $\approx n \cdot 10^{-4}$ % мас.
55	Сплав Ag-Cu	Основные	-
47	Геологические пробы и другие непроводящие материалы	Средние (0,1-1,0 % мас.) и основные (30-80 % мас.)	-
105	Al ₂ O ₃ Bi ₂ Ru ₃ O ₇	SiO ₂ , ZrO ₂ SiO ₂	Брикетиrowание с Cu-порошком
62	Металлы и сплавы	Cr, Cu, Mn, N, Ni, Si, Ti (0,04-22,0 % мас.)	-
118	Стали среднелегированные, высокохромистые, быстрорежущие	C, P, S и другие примесные	Изучено влияние состава и структуры
124	Сплавы Cu, Ni-Co	Примесные и основные	Использование внутреннего стандарта
116	Чугун серый	C, P, S, Si	-
111	Галогенуглеводороды	Cl	ПО ≈ 20 нг/с
63	Стали, латуни, алюминий	Si	-
152	Различные объекты анализа	Основные и примесные	Обзор
130	Стали, чугуны, бронзы, сплавы	Al, Cr, Fe Mo, Ni, S, Si	-
153	Цинк	Al, Cu, Mg (0,03-10 % мас.)	$S_r = 0,031-0,046$
154	Цинк и цинковые сплавы	Al, Cd, Cu, Mg, Pb, Sn (0,01-4,7 % мас.)	$S_r = 0,023 - 0,024$
119	Стали высоколегированные с разной термообработкой	C, Cr, Mn, Ni	$S_r = 0,01-0,05$
83	Сплавы железа и никеля	Основные	Классификация сплавов
54	Стали легированные с разной термообработкой	C, Cr, Mn, Ni	$S_r = 0,01-0,05$
104	Порошки SiC	Примесные	Прессование с Cu-порошком
84	Чистые металлы: Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Ti	Примесные	Влияние азота и кислорода
27	Сталь	Mo	ПО $\approx 0,003$; Фурье-спектрометрия
155	Сплавы на основе кобальта	B, C, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, W	-
156	Ni, Ni-Cr, W-Co, Ni-Fe-Cr-Co, Ni-Cr-B и др.	Al, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Si, W	-
157	Zn-Al и др. цинковые сплавы	Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si	-
158	Al-Zn, Al-Si-C и др. алюминиевые сплавы	Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Sn, Sr, Ti, Zn	-
22	Водные растворы	Ag, B, Cu, Eu, Mg	Увеличение чувствительности в 3-40 раз при наложении магнитного поля
61	Матрицы на основе Al, Cu, Fe, Zn	15 примесных	-
76	Сплавы железа	Al, Cu	ПО $\approx 0,001$ % мас.
159	Чугуны	C, Ce, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, P, S, Si	-
160	Железо доменное	C, Cr, Cu, Mn, Ni, P, S, Si, Ti	-
161	Чугун, углеродистая, среднелегированная и высоколегированная сталь, сплавы на основе Al, Sn, Cu	Основные и примесные элементы	-
162	Углеродистые, низколегированные и легированные стали	C, Si, Mn, Cr, Ni, Ti, V, Cu	Сличение отечественных и зарубежных стандартных образцов состава
82	Различные марки стали	C	He-Ar атмосфера

Окончание табл. 1

1	2	3	4
30	Экологические пробы	Основные и примесные	-
163	Геологические образцы	Dy, Eu, La, Nd, Y	Отделение и концентрирование из растворов; ПО $\approx 0,01-0,24$ мкг/мл; $S_r = 0,01-0,05$
98	Смеси оксидов редкоземельных элементов	Dy, Er, Gd, Sm, Y, Yb	Прессование с Cu-порошком; $S_r = 0,04-0,05$
164	Чугуны	C, P, S, Si	Коррекция дрейфа по матричной линии
88	Нержавеющие стали, алюминий, медь, титан, кремний	Основные и примесные	Влияние He
165	Рыба	Hg	Капиллярная газовая хроматография;
166	Стали углеродистые и низколегированные	B, C, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S, Si, V	ПО $\approx 1,3-3,0$ нг/мл; $S_r < 0,07$
87	Сталь, медь, алюминий, титан, кремний	Основные	Влияние водорода
117	Чугун серый	15 элементов	Калибровка по белому чугуно; $S_r = 0,010-0,012$ для 1-10 % мас. и $S_r = 0,15$ для 0,001-0,1 % мас.
60	Бронзы, стали нержавеющие, сплавы никеля, Al-Si	Основные и примесные	Сопоставление с высокочастотным разрядом
134	Сплавы на основе никеля	Основные и примесные	Изучение погрешностей определения

Примечание. S_r – относительная погрешность определения, ПО – предел обнаружения.

Изучение эмиссионных линий Ag, Al, Sn и Bi показало, что они имеют очень интенсивные линии в области вакуумного ультрафиолета, не используемые в обычном эмиссионном спектральном анализе [169]. Фон, особенно в коротковолновой области спектра, часто очень близок к темновому току фотоэлектронного умножителя [14]. Выбор аналитических линий в тлеющем разряде по соотношению сигнал/фон для матричных элементов и сигнал/шум – для следовых элементов позволяет улучшить пределы обнаружения элементов [114].

Неоднократно отмечено проявление спектральных помех от линий рабочего газа и молекулярных веществ [170]. Поскольку интенсивность спектральных линий определяемых элементов (из катода) гораздо более сильно зависит от значения тока разряда постоянного тока по сравнению с интенсивностью линий Ar I и спектральных компонент полосы OH [170], то подбором операционных условий анализа можно существенно снизить спектральные помехи. Кроме того, интенсивность излучения спектральных линий в тлеющем разряде зависит от типа электрического источника плазмы [169].

Стабильность тлеющего разряда является отличной для многоэлементного анализа, особенно с использованием техники одновременной регистрации и быстрого сканирования спектров

[14]. Стабильность интенсивности спектральных линий аргона составляет 0,2-0,5 % [64]. Стабильность спектра при анализе стали зависит от напряжения питания [147].

Воспроизводимость результатов по атомным линиям железа при анализе белых, серых и ковких чугунов была выше, чем по ионным линиям [58]. В связи с этим рекомендуется для анализа использовать именно атомные линии железа. Воспроизводимость также улучшается при интенсивном охлаждении пробы водой [41]. С другой стороны, предварительный прогрев образца до 80 °C снижает эффекты, связанные с адсорбированными газами [41].

При повышении площади катодного пятна возрастает воспроизводимость измерений [41]. Зона, обрабатываемая тлеющим разрядом, определяется размером отверстия катода и обычно составляет от 2 до 10 мм. Таким образом, разряд воздействует на гораздо большую площадь образца, чем в других источниках возбуждения спектров. Это обеспечивает большую представительность единичного измерения и меньшую погрешность определения.

Изучен дрейф чувствительности определения элементов с использованием тлеющего разряда [164]. Отмечено, что в некоторых исследованиях (например, при анализе чугуна) скорость дрейфа может быть быстрой относительно проводи-

мых измерений. В этом случае необходима калибровка для учета влияния дрейфа на чувствительность прибора [117]. Такую корректировку лучше всего осуществлять по линии матричного элемента [164]. Как и при использовании других источников возбуждения спектров, степень отклонения аналитических результатов обратна массовой доле определяемого элемента в образце [117].

При определении содержания азота и кислорода помехи обусловлены высоким фоновым содержанием этих газов в атмосфере. Поэтому при анализе используют ультрачистый разрядный газ (99,999 % мас.), специальные конструкции разрядной ячейки, принудительную очистку газа с помощью циркониевого геттера [171].

В литературе неоднократно проводилось сравнение аналитических характеристик тлеющего разряда по Гримму с другими источниками возбуждения спектров [172]. Отмечено, что пределы обнаружения Fe, Pb, Mn, Bi, Mo, Cr, Al, Cu, Co, Si, Sn в сталях и никелевых сплавах для тлеющего разряда и искрового источника примерно совпадают [145]. Но влияние макроструктуры в тлеющем разряде проявляется меньше, воспроизводимость результатов - лучше, а градуировочные графики - более линейны (кроме Sn). Определение C, P, S, B, Al в сталях с помощью тлеющего разряда обеспечивает лучшую точность по сравнению с импульсным разрядом низкого давления [35, 173]. При анализе сплавов золота на содержание Cu, Ag, Au, Pt и Zn, по отзывам авторов [140], получены прекрасные характеристики по точности, воспроизводимости, условиям пробоподготовки, возможности автоматизации аналитических операций. Сравнение с методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) дает следующее: по указанным показателям для тлеющего разряда все характеристики оцениваются как отличные, в то время как для ICP-AES - как хорошие и только по воспроизводимости, в случае ICP-AES поставлена оценка удовлетворительно.

2.9. Послойный анализ

В современной науке, промышленности и технике требуется определять состав поверхностных слоев и покрытий множества материалов, работающих в разнообразных агрессивных средах или сложнейших механических условиях. При выпуске различных материалов необходимо получать точные параметры поверхности, определять их устойчивость к различным воздействиям, износу и др. В процессе производства исполь-

зуется множество способов обработки поверхности и видов неорганических и органических покрытий [174]. Разнообразные лакокрасочные покрытия могут содержать несколько слоев: грунтовку, переходные слои, специальные поверхностные слои и др.

Роль каждого слоя материала должна хорошо пониматься и контролироваться. Для такого контроля можно использовать методы металлографии, электронной сканирующей микроскопии, рентгеновские исследования, вторично-ионную масс-спектрометрию, электронно-зондовый микроанализ. Эти методы требуют достаточно сложной и дорогой аппаратуры, высокой квалификации аналитиков, но, в конечном итоге, малопродуктивны и не позволяют одновременно установить природу возникновения включений и состав загрязнений [72, 74]. Химический анализ, давно применяемый для таких задач в варианте последовательного химического травливания поверхности с дальнейшим физическим или физико-химическим анализом, является очень продолжительным и трудоемким способом, имеющим чрезвычайно плохое разрешение по глубине. Использование для этих целей лазерной абляции также резко ограничено из-за дискретности анализа, сложности проведения количественных измерений и ограниченного разрешения по глубине.

Как уже сказано выше, фактически все измерения с тлеющим разрядом являются анализом поверхности, так как в каждый момент времени анализа сигнал генерируется только от самого верхнего слоя пробы в области катодного пятна [13]. В случае многослойного образца последовательное удаление практически атомных слоев образца позволяет наблюдать изменение химического состава в переходных зонах между слоями и, при наличии соответствующей калибровки, определять состав и толщину слоев. Использование тлеющего разряда дает возможность изучать слои толщиной от микрометров до нанометров.

Когда поверхностные слои последовательно переходят в плазму, то при регистрации сигнала как функции времени мы получаем информацию о распределении элементов по глубине слоя. Основные преимущества лампы Гримма по сравнению с другими способами подобного контроля являются следующими:

- большая стабильность разряда;
- высокая скорость проведения анализа (сведения о химическом составе слоя можно получить за несколько минут);

- высокая разрешающая способность при определении профиля распределения концентрации элементов по глубине приповерхностного слоя анализируемых металлов и сплавов;

- непрерывный режим стравливания поверхности;

- очень широкий круг определяемых элементов;

- возможность проведения количественных измерений.

Поэтому уже с 1973 г. техника атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока используется для послойного анализа поверхности.

Скорость распыления материала пробы обычно можно варьировать в диапазоне ~0,1-3,0 мкм/мин. При частоте опроса аналитического сигнала 1 с это эквивалентно получению сигнала от слоя толщиной 1 нм, что, как уже отмечалось, позволяет говорить о последовательном распылении «индивидуальных атомных слоев» [3]. Скорость катодного травления около 3 мкм/мин позволяет изучать образцы, подвергнутые таким технологическим процессам, как азотирование, науглероживание и дезуглероживание, фосфатизация, и определять толщины различных покрытий [3]. Теоретический предел послойного разрешения в разряде Гримма оценивается величиной 0,5 нм [107]. Минимальная толщина анализируемого слоя непосредственно связана с абсолютным пределом обнаружения определяемого элемента [107].

Разрешение сигналов по глубине слоя пробы зависит от формы получаемых кратеров. В свою очередь форма кратеров связана с распределением электрического поля в зоне пробы, что определяется геометрией анода [175]. С увеличением диаметра цилиндрического анода глубина кратера на поверхности пробы уменьшается и изменяется их форма. При использовании специального ограничивающего керамического кольца, оптимизацией напряжения питания и давления рабочего газа удается добиться плоского профиля сечения кратера [175].

Основные задачи, решаемые при использовании послойного анализа с использованием приборов тлеющего разряда [174, 176, 177 и др.]:

- непрерывное определение химического состава поверхностных слоев, покрытий и подложки;

- контроль и визуализация процессов нанесения покрытий;

- наблюдение загрязнений поверхности (с выявлением химического состава), ликвации, миграции и диффузии элементов в пограничных слоях;

- контроль неметаллических включений (в том числе и газовых) после холодной прокатки, отжига, гальванической обработки и пр., а также установления природы возникновения включений;

- исследование проявления неожиданных явлений и дефектов (стандартные неразрушающие методы контроля не дают обычно причины появления дефекта);

- контроль загрязнений между покрытием и подложкой (например, остатки масла после обезжиривания поверхности);

- высококачественный контроль конечной продукции;

- разработка новых покрытий и новых методов обработки поверхности;

- доказательное определение разных серий одного и того же материала покрытий;

- определение производителя покрытий.

При количественном послойном анализе определяют параметры, наиболее хорошо характеризующие одиночные и многослойные покрытия [12, 177]:

- концентрацию заданных элементов на определенной глубине;

- средний химический состав покрытий по всем элементам;

- полное содержание элементов;

- поверхностное содержание элементов;

- однородность химического состава и слоев;

- гомогенность толщины покрытия;

- толщину слоя и вес покрытия.

К настоящему времени опубликовано достаточно много работ по послойному анализу разнообразных проводящих материалов и покрытий (табл. 2). Данные в табл. 2 расположены по году опубликования работы.

Разработанные количественные способы эмиссионного анализа по глубине слоя базируются на двух подходах (см. раздел 3.7).

1. Допускается, что интегральная интенсивность спектральной линии элемента пропорциональна распыленной массе этого элемента, которая и обеспечивает эмиссионный сигнал. При этом аналитический сигнал определяется, как эмиссия света на единицу распыленной массы, независимо от матрицы элемента, если условия возбуждения элементов остаются практически одинаковыми.

2. Принимается, что интенсивность аналитической линии прямо пропорциональна скорости распыления [109]. В этом случае в калибровочной функции вместо распыленной массы появляется непосредственно концентрация элемента в плазме разряда, пропорциональная концен-

трации элемента в распыляемом слое. Это делает данный способ одинаковым со стандартной техникой анализа проб методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Градуирование

осуществляется при предварительно определенных уровнях напряжения и тока тлеющего разряда с подбором математических коэффициентов, описывающих уравнение градуирования.

Таблица 2

Примеры использования тлеющего разряда постоянного тока по Гримму для послыйного атомно-эмиссионного анализа различных объектов

Литература	Объект анализа	Определяемые элементы	Примечание
178	Покрyтия на стали, в том числе полученные ионной бомбардировкой	Свыше 10 элементов	Слой 30 мкм изучается менее 30 мин
179	Сталь – отоженные холоднокатаные листы	Mn, Si	-
180	Низкоуглеродистая сталь с адгезионным покрытием Cr	Cr	Сигнал хрома соответствует степени его адгезии на поверхности стали
181	Диффузионные и корродированные поверхности металлов	Основные	-
48	Различные стали	O, H, N, P и примеси металлов	Скорость эрозии 5-100 нм/с; разрешение ~ 1 мкм
41	Сталь, жeсть (0,25 мкм)	Основные и примесные	-
172	Цинковые гальванические покрытия на стали	Zn	Распределение цинка по поверхности
132	Антикоррозионные покрытия на стали	Основной и примесный состав	Высокие скорость травления и разрешение по глубине; $S_r = 0,02$
174	Сталь, подвергнутая азотированию	C, N	Оценка толщины слоя
182	Системы Cu/Fe, Al/Fe, Cr/Fe, Ni/Fe	Основные	Разрешение ~ 1 мкм
130	Стали, сплавы, чугуны, бронзы	Основные и примесные	-
183	Проводники и изоляторы	Основные и примесные	Обзор публикаций
135	Сплавы алюминия	Cu, Mg, Mn, Si	Неоднородность распределения примесей
184	Различные слои плазмохимического осаждения на подложку	Основные и примесные	-
185	Покрyтия TiN_x на стали	Основные	Сравнение с результатами химического (N) и атомно-абсорбционного (Ti) анализа
186	Электропроводящие материалы и изоляторы	Основные и примесные	Обзор публикаций
17	Циркаллоy	Cr, Fe, H, O, Sn, Zr	Измерение непосредственно на трубках с внешним диаметром 9,5 мм
109	Пленка Al_3Ti на алюминии, пленки на Ti, Al, Al-Si, Al-Fe	Основные и примесные	-
12	Цинковые покрытия на стали	Основные	-
176	TiN и CrN на стали, CrN/NiP на стали	Основные и примесные	-
176	Алюминиевые и композиционные покрытия	Основные	-
136	Циркониевые и цинковые покрытия на стали	Основные и примесные	-
88	TiH_2 на титане	Основные	Влияние титана на результаты анализа
133	Цинковые покрытия на стали, покрытия Zn-Fe на стали, азотированная сталь	Основные и примесные	Рассмотрены подробно вопросы градуирования

Конверсия из качественных профилей «Интенсивность аналитической линии – время» в

количественный профиль «Концентрация элемента – глубина слоя» с учетом известной скоро-

сти распыления достаточно проста [187] и дает лучшие результаты для высокочастотного разряда, чем для разряда постоянного тока [60]. Имеются компьютерные программы для проведения градуирования и преобразования эмиссионного сигнала от времени в профиль содержания элемента по глубине.

Для повышения точности послойного анализа проводящих образцов измерения часто проводят при низкой мощности разряда постоянного тока [187]. Но это дает слабую интенсивность спектральных линий, что ограничивает возможности наблюдения за примесными элементами. В этом случае желательно воздействие дополнительного источника (электрического, магнитного или другого), усиливающего аналитический сигнал, не влияя на процесс катодного распыления [187]. Например, с повышением частоты высокочастотного тлеющего разряда катодное смещение уменьшается, что приводит к уменьшению скорости распыления. Поэтому, комбинируя высокочастотное и постоянно-токовое питание тлеющего разряда, можно контролировать распыление и возбуждение спектральных линий практически независимо [187], получая высокий аналитический сигнал по сравнению с сигналом от разряда постоянного тока малой мощности. Кроме того, эмиссионный сигнал тлеющего разряда постоянного тока малой мощности может быть полностью устранен техникой модуляции постоянного напряжения.

Послойный анализ твердых тел возможен как для толстых образцов (более 1 мм), так и очень тонких слоев (менее 100 нм) с достаточной точностью и воспроизводимостью [188]. Информация о распределении малых примесей в поверхностных слоях обеспечивает важные сведения о тонкой пленке или поверхности [109]. Особенно это важно для контроля за диффузионными процессами во время производства тонких пленок [109].

Достаточно быстрое развитие техники послойного анализа с использованием атомно-эмиссионной спектromетрии и лампы Гримма позволяет сделать заключение, что непрерывный количественный послойный анализ на наших глазах превращается из экстремального вида аналитических работ в рутинный контроль качества поверхности.

3. Высокочастотный тлеющий разряд

Первоначально опробованная комбинация питания тлеющего разряда одновременно постоянным и высокочастотным напряжением показала возможность отдельно управлять распыле-

нием материала пробы и возбуждением спектральных линий [146, 187]. Наложение высокочастотного или сверхвысокочастотного поля на тлеющий разряд постоянного тока значительно усиливает слабые атомные линии и снижает интенсивность ионных линий [146, 189]. Например, коэффициент усиления интенсивности спектральных линий C, Mn, Pb, Si, Sn и Zn при анализе медных и железных сплавов может достигать 2-17 раз [146]. Но отмечается, что эффективность такого типа разряда ограничена малым вложением высокочастотной мощности в разряд постоянного тока из-за пространственного разделения каналов разрядов, особенно при высоких концентрациях распыляемых атомов. Кроме того, в изученном совмещенном разряде наблюдаются сильные матричные влияния, возникающие на стадии атомизации пробы [189]. Для их снижения полезно использование в качестве внутреннего стандарта атомной линии матричного элемента.

Для тлеющего разряда постоянного тока, усиленного наложением высокочастотного поля, существует возможность устранения спектральных помех, обусловленных молекулярными полосами и линиями плазмообразующего газа [190, 191]. Данный эффект достигается с использованием модуляции напряжения питания (это можно применять для высокочастотного или постоянно-токового источников) и фазочувствительного усиления аналитического сигнала, эмиттируемого атомами образца. Оказывается, что молекулярные полосы и линии плазмообразующего газа очень чувствительны к модуляции напряжения в таком усиленном источнике. Авторам [191] удалось подобным способом устранить спектральное наложение линии Ag II на линию Al и наложения компонент молекулярной полосы OH на аналитические линии Bi, Mg и Sn.

С повышением интереса к анализу химического состава изоляторов самостоятельный высокочастотный тлеющий разряд приобретает все большее распространение в эмиссионном спектральном анализе. Высокочастотный (радиочастотный) тлеющий разряд питается током высокой частоты: от 100 кГц (чаще от 2 МГц [192]) до 60 МГц, а также микроволновые поля - 2450 МГц [11]; обычная мощность разряда - до 50 Вт; высокие напряжения питания (более 1000 В) [192]. Структура и внешний вид такого разряда при пониженном давлении заполняющего газа аналогичны разряду постоянного тока (рис. 1, а).

Положительный столб высокочастотного разряда по своим спектральным характеристикам практически идентичен положительному столбу

разряда постоянного тока. Отличие приэлектродных областей заключается в том, что в разные полупериоды (положительный и отрицательный) питающего напряжения один и тот же электрод оказывается то анодом, то катодом. В результате этого плазма разряда состоит из положительно-го столба и двух одинаковых приэлектродных областей. Распыленные атомы диффундируют от катода, производя установившийся, но не гомогенный градиент распределения атомов по пространству разрядной ячейки [13].

Как уже сказано выше, при анализе изоляторов с тлеющим разрядом постоянного тока на катоде-пробе практически мгновенно накапливается положительный заряд и распыление (атомизация) поверхности пробы прекращается. При использовании только одного высокочастотного напряжения, приложенного к электродам лампы тлеющего разряда, в течение полупериода, когда непроводящая проба является катодом, также как и в случае разряда постоянного тока, будет происходить накопление положительного заряда. Однако он будет скомпенсирован отрицательным зарядом электронов, бомбардирующих поверхность положительно заряженной непроводящей поверхности пробы во время последующего полуцикла высокочастотного поля [10, 24]. Поэтому никакой зарядки поверхности пробы при этом не наблюдается.

Во время полуцикла, когда непроводящая проба включена положительным электродом, накопление на ней отрицательного заряда электронов будет происходить несколько быстрее, чем накопление положительного заряда ионов на поверхности пробы в следующем полуцикле, когда про-

ба включена отрицательным электродом. Это обусловлено много большей подвижностью электронов по сравнению с положительными ионами [24]. В результате такого эффекта на поверхности пробы происходит возникновение постоянного отрицательного катодного потенциала (иногда его называют «смещение постоянного напряжения»). Это приводит к возникновению в высокочастотном тлеющем разряде усредненных по времени катода и анода, что позволяет осуществлять постоянное распыление поверхности пробы (виртуального катода) бомбардировкой положительно заряженными ионами. Подобное качество является основной особенностью и преимуществом высокочастотного тлеющего разряда перед традиционным разрядом постоянного тока [24]. Эффективность атомизации выше для условий разряда, приводящих к появлению большего катодного потенциала [193].

Следовательно, такой тлеющий разряд можно использовать для анализа компактных проводящих проб [103] (например, металлов и сплавов [125, 126, 168, 190, 191, 194-199 и др.]), а также прямого анализа непроводящих материалов без какой-либо модификации их матрицы [55, 198]. С использованием высокочастотного разряда сейчас анализируют самые разнообразные проводящие материалы и изоляторы, компактные, порошкообразные образцы и пленки, газы и пары жидкостей (табл. 3). Данные в табл. 3 расположены по году опубликования работы. Отмечено повышение точности анализа и снижение предела обнаружения элементов в высокочастотном тлеющем разряде на два порядка по сравнению с искровым высоковольтным разрядом [42].

Таблица 3

Примеры использования высокочастотного тлеющего разряда по Гримму для атомно-эмиссионного анализа различных объектов

Литература	Объект анализа	Определяемые элементы	Примечание
1	2	3	4
200	Стекло, керамика	Основные и примесные	-
201	Проводящие материалы и изоляторы	Ba, Cu, Pb, Sr, Zn и др.	13,56 МГц
194	Сплавы на основе Cu, Fe	Основные и примесные	-
198	Порошкообразные и слоистые материалы, сплавы, керамики	Основные и примесные	-
114	Сплавы Cu и Al	Cr, Fe, Ni, Zn	ПО $\approx (0,1 \cdot n - 1 \cdot n) \cdot 10^{-4} \% \text{ мас.}; S_r = 0,04$
202	Сплавы Cu и Al, низколегированные и нержавеющие стали	Основные и примесные	ПО $\approx 10^{-6} \% \text{ мас.}; S_r = 0,001-0,05$
168	Cu, Al, ферросплавы	Примесные	ПО $\approx 10^{-6} \% \text{ мас.}$
195	Благородные металлы	Примесные	-
27	Al, SiO ₂	Be, Cr, Fe, Mg, Mn, Si	ПО $\approx (1-50) \cdot 10^{-4} \% \text{ мас.}$

Окончание табл. 3

1	2	3	4
192	Si ₃ N ₄ , покрытия SiC _x	Al, N, O, Si	Послойный анализ
73	Al	18 элементов	Атмосфера Ne, низкие ПО
203	Окрашенные металлические поверхности	Основные и примесные	Послойный анализ
204	Хлоруглеводороды	Br, C, Cl, S	Термоиспарение пробы; ПО ≈ n мкг/с; S _r < 0,05;
205	Низколегированные стали	Примесные	ПО ≈ n · 10 ⁻³ % мас.
171	Компактные образцы металлов и изоляторов	N, O	ПО ≈ (1-10) · 10 ⁻⁴ % мас.
75	Керамика Масог	Основные и примесные	ПО ≈ (30-110) · 10 ⁻⁴ % мас.
196	Фосфористая медь	Ag, Co, Mn, Ni	ПО ≈ n · 10 ⁻⁶ - n · 10 ⁻⁵ % мас.
190	Сплавы Fe	Cu	ПО ≈ 8 · 10 ⁻⁴ % мас.
80	Нержавеющая сталь	Примесные	-
199	Сталь	P	ПО ≈ 1,6 · 10 ⁻⁴ % мас.
63	Сталь, латунь, Al	Si	-
108	Стеклянные порошки	Основные и примесные	ПО ≈ (1-10) · 10 ⁻⁴ % мас.; S _r < 0,1; использование стандартных образцов NIST
206	Органические загрязнения в воде	Галогены	Отделение галогенов от жидкой фазы
207	Стекла	Основные и примесные	-
207	Металлы	Примесные	-
208	Пленки SiO ₂ , TiO ₂ , BaTiO ₃ на кремниевой подложке	Основные	Послойный анализ
18	U, Pu, смешанные оксиды U и Pu, остеклованные ядерные отходы	Легкие элементы	-
18	Низколегированные стали	C, N, O	ПО ≈ (10-40) · 10 ⁻⁴ % мас.
209	Многослойные покрытия Al/Ti, CrN/ CrAlN/CrN на стали	Основные	Послойный анализ
126	Низколегированные стали	Примесные	-
197	Fe-Al	Al	ПО ≈ 1 · 10 ⁻³ % мас.
128	Чистое Fe, аустенитная нержавеющая сталь, латуни, Al-Si, Zn-Al-Si и другие сплавы Zn	Основные и примесные	-
210	Покровы Zn и Zn-Ni на стали	Al, Fe, Ni, Pb, Si, Zn	Послойный анализ
211	Пленка SiO ₂ на кремнии	Основные	Послойный анализ
165	Рыба	Hg	ПО ≈ 1-3 нг/мл; в сочетании с капиллярной газовой хроматографией
85	Покровы TiN, TiC, TiCN, Cr ₇ C ₃ , CrN, MoS ₂ + Ti	Основные	Послойный анализ
191	Al и Cu	Al, Bi, Mg, Sn	ПО ≈ n · 10 ⁻⁴ % мас.
60	Zn и Zn-Ni покрытия на стали	Основные	Послойный анализ
60	Бронзы, нержавеющие стали, Al-Ni, сплавы Ni	Al, Cu, Fe, Ni, Pb, Si, Zn	-
127	Стекло	Примесные	ПО ≈ n · 10 ⁻⁴ % мас., линейные графики 1-500 млн ⁻¹ ; S _r < 0,25
79	Костный материал	Основные и примесные	-

Примечание. S_r – относительная погрешность определения, ПО – предел обнаружения.

Скорости распыления различных металлов и сплавов (проводящие материалы) в высокочастотном разряде несколько ниже по сравнению с постоянно-токовым разрядом [13, 196, 212], но они имеют один порядок величины [60]. Прямое сравнение эффективности распыления материалов пробы может быть сделано только для проводящих образцов [13]. По оценкам разных исследователей высокочастотный разряд мощностью 4–9 Вт дает примерно такую же скорость распыления, как тлеющий разряд постоянного тока при мощности 1 Вт. При одинаковой мощности разрядов время распыления обычно различается соответственно в 3–4 раза.

Но высокочастотный разряд обеспечивает возможность надежного анализа компактных непроводящих материалов с достаточно высокой скоростью эрозии [192], хотя скорость распыления непроводящих мишеней существенно меньше, чем проводящих (в ~10 раз [13]), что связано с различием катодного потенциала на поверхности пробы [193]. Толщина образца и его геометрия также могут быть важны для высокочастотного разряда, так как это определяет эффективность выделения высокочастотной энергии на поверхности и в теле непроводящего образца [13].

Дополнительным преимуществом высокочастотного разряда перед разрядом постоянного тока, проявляемым даже для проводящих образцов, является то, что данный разряд легко зажигается самостоятельно и быстро достигает стабильного режима работы [13], поддерживаемого долговременно. Оксидные загрязнения поверхности гораздо слабее влияют на стабильность этого разряда. Однако высокочастотные блоки питания требуют хорошего согласования с разрядной ячейкой для передачи мощности [13]. Отмечается, что даже в случае успешного решения этого вопроса наблюдаются большие потери мощности по сравнению с разрядом постоянного тока.

Так как электроны в своем движении быстро следуют изменению высокочастотного поля, то они интенсивно перемещаются между электродами и на своем пути обеспечивают более эффективное возбуждение и ионизацию атомов [24, 196]. Поэтому в высокочастотном тлеющем разряде наблюдается существенное повышение интенсивности спектральных линий по сравнению с разрядом постоянного тока [212, 213]. Особенно наглядно это проявляется сравнением разрядов при одинаковой мощности и в условиях единой разрядной ячейки [50]. Это является вторым основным преимуществом высокочастотного тле-

ющего разряда [24], так как он, обеспечивая примерно равный с тлеющим разрядом постоянного тока аналитический сигнал, может функционировать при одинаковом токе разряда, но меньшем давлении газа, что приводит к малому перенесению материал пробы и слабым спектральным помехам. Но необходимо отметить, что иногда в высокочастотном разряде регистрируется более слабая интенсивность спектральных линий по сравнению с разрядом постоянного тока [196].

В [128, 214] подчеркивается, что высокочастотный тлеющий разряд при изменении основных операционных параметров проявляет одинаковое поведение с разрядом постоянного тока. Изучено влияние мощности разряда и давления аргона на характеристики распыления и форму кратера для металлических образцов и изоляторов [214]. Показано, что изменения высокочастотной мощности производят гораздо меньшие отклонения в интенсивности эмиссии спектральных линий, чем относительно слабые изменения в давлении газа. Сигнал поглощения атомов при оптимальном давлении рабочего газа увеличивается с ростом мощности высокочастотного разряда [193].

Изучены аналитические возможности высокочастотного разряда в атомно-эмиссионной спектроскопии, когда мощность и катодный потенциал постоянны, а напряжение и давление рабочего газа варьируются [60]. По мнению авторов [128], необходим выбор удобной пары из трех независимых ключевых операционных параметров высокочастотного тлеющего разряда (мощность, катодный потенциал на поверхности образца и давление рабочего газа) для фиксации их на определенном уровне с целью высокоточного измерения интенсивности спектральных линий или скорости распыления материала пробы. Эксперименты показали, что 1 %-ная погрешность измерения последних характеристик достигается при стабилизации мощности, давления разряда и вариации катодного потенциала или фиксации давления и катодного потенциала при изменении мощности разряда.

В высокочастотном тлеющем разряде возможно управление катодным потенциалом путем наложения на электроды дополнительного постоянного напряжения [197, 215]. В результате этого большее число электронов может протекать вдоль канала дуговой цепи, включая тело плазмы, из заземленного электрода к электроду-образцу. Это позволяет эффективно увеличивать чувствительность атомно-эмиссионного спектрального анализа, так как атомные линии с ма-

лой энергией возбуждения увеличивают свою интенсивность в 10-20 раз. Авторы [215] приходят к заключению, что величина отрицательного катодного потенциала на электроде мощности в высокочастотном тлеющем разряде является очень важным параметром для поддержания разряда.

Изучено влияние частоты возбуждающего источника на различные характеристики разряда [187, 216, 217]. Изменение частоты разряда от 2 до 32 МГц воздействует как на процесс катодного распыления, так и на процессы возбуждения [216, 217]. При повышении частоты разряда катодный потенциал на электроде мощности значительно снижается и это приводит к уменьшению скорости распыления [75, 187]. При частоте 40,68 МГц распыление пробы практически прекращается. Скорость распыления проводящих образцов максимальна при низкой частоте источника питания, обеспечивая, в частности, высокие энергии производимых ионов [75]. Излучение ионных и нерезонансных атомных линий с высокой энергией возбуждения ослабевает с уменьшением частоты от 32 до 2 МГц разряда, в то время как для резонансных линий наблюдается обратный эффект [216, 217]. При высоких частотах атомная эмиссия достигает максимума в случае вклада в разряд определенной высокочастотной мощности, в то время как при низких частотах сигнал атомной эмиссии монотонно возрастает с повышением мощности разряда [75].

При одинаковом давлении аргона соотношение интенсивностей спектральных линий Ar I с высокими энергиями переходов больше для высокочастотного разряда в сравнении с разрядом постоянного тока [212], однако оно не отличается для линий Ar II. Изучено влияние давления аргона на интенсивность спектральных линий [212] и разрешение по глубине при послойном анализе [209]. Показано существование прямой связи между интенсивностью спектральных линий аргона и интенсивностью спектральных линий элементов из распыляемых изоляторов [218]. Учет этой зависимости позволяет, при отсутствии подходящих по матрице образцов сравнения, компенсировать различие в интенсивности эмиссии, наблюдаемое при анализе непроводящих образцов разной толщины.

Варьируя давление газа, можно добиться получения для разных матриц в высокочастотном тлеющем разряде одинаковой интенсивности спектральных линий. Отмечается, что можно создать для высокочастотного и постоянно-токового тлеющих разрядов эквивалентные операцион-

ные режимы, когда два источника имеют одинаковые характеристики распыления и возбуждения спектров [219]. Эти условия можно найти, по мнению авторов, достаточно просто из сравнения интенсивностей спектральных линий Ar II, так как эти линии всегда испускаются плазмой. По оценкам авторов [219], в этом случае даже можно получить единый градуировочный график для двух источников. Однако подобные предположения, по нашим оценкам, пока никем не реализованы.

На основании зондовых измерений авторы [218] приходят к заключению, что давление рабочего газа по сравнению с мощностью разряда является ключевым операционным параметром, определяющим интенсивность спектральных линий элементов. Изменение мощности разряда производит существенно меньшие относительные вариации в интенсивности эмиссии атомов. Количественный послойный анализ многослойных непроводящих структур может быть проведен с большими погрешностями, если алгоритм количественного анализа требует изменения давления во время распыления последовательных слоев материала с целью поддержать на постоянном уровне ток разряда и катодный потенциал [218].

Проведено сравнение высокочастотного и постоянно-токового тлеющих разрядов с усиленным газовым потоком – до 800 мл/мин [205]. Установлено, что потеря веса образца при таких операционных условиях в режиме постоянного тока выше в 3 раза, чем при использовании высокочастотного источника. Кратковременная стабильность высокочастотного разряда оценивается погрешностью менее 1 %, долговременная – менее 5 %. Диапазон линейности градуировочных графиков для двух источников составляет 2-3 порядка величины и увеличивается при использовании внутреннего стандарта. Соотношение сигнал/шум варьирует от образца к образцу при анализе непроводящих проб с использованием высокочастотного разряда, что доводит значение S_d до 0.25 [127].

Изучена возможность применения в качестве рабочего газа в высокочастотном тлеющем разряде неона [73], смеси Ar-He [80]. Установлено, что при повышении давления гелия в разряде (0–2000 Па) происходит увеличение интенсивности спектральных линий примесных элементов в стали, независимо от давления аргона [80]. Разряд в смеси Ar-He позволяет регулировать скорость распыления и интенсивность спектральных линий в широких пределах.

Однако, по данным [207], добавление гелия к

аргону не слишком улучшает пределы обнаружения элементов в компактных металлических образцах. Но такие непроводящие образцы, как стекла, для которых аналитический сигнал элементов сильнее зависит от влияния давления рабочего газа и условий распыления (скорость распыления, форма кратера), имеют преимущество перед металлическими образцами в условиях возбуждения спектров. Авторы [207] установили, что размер кратера линейно зависит от добавки гелия к аргону. По их мнению, парциальное давление аргона является наиболее критическим параметром, влияющим на характеристики распыления. А добавление гелия значительно увеличивает интенсивность эмиссии без серьезного влияния на скорость распыления. Использование смеси Ag-He может улучшить аналитические характеристики разряда при проведении послыйного анализа.

Высокочастотный тлеющий разряд имеет короткое время стабилизации разряда и малые вариации сигнала за весь период работы источника [198]. Уровень шума в таком разряде очень низкий [190], а соотношение сигнал/шум выше, чем в разряде постоянного тока [196]. Поэтому пределы обнаружения проводящих и непроводящих образцов в высокочастотном тлеющем разряде ограничены только шумами детектора излучения [75, 220]. Воспроизводимость соотношения сигнал/шум в высокочастотном тлеющем разряде составляет 2,6 %, в то время как в разряде постоянного тока – 5 % [196]. Эти характеристики в сочетании с усиленным возбуждением спектральных линий обеспечивают возможность снижения пределов обнаружения определяемых элементов. По оценке авторов [206], пределы обнаружения элементов в высокочастотном разряде в три раза лучше, чем в разряде постоянного тока. Однако экспериментально чаще всего находят, что пределы обнаружения в высокочастотном разряде примерно на порядок величины хуже, чем при анализе с разрядом постоянного тока [27, 220]. Для проводящих образцов при частоте 20 МГц предел обнаружения элементов составляет 0,1 мкг/г, а при 3 МГц – 20 мкг/г [75].

Для высокочастотного тлеющего разряда характерна хорошая кратковременная ($S_r < 1\%$) и долговременная ($S_t < 5\%$) стабильность [126], широкий диапазон градуировочного графика – (3-4) порядка величины (для определения Br, C, Cl и S в газообразных углеводородах – до 4-5 порядков величины [204]), особенно при использовании в качестве внутреннего стандарта линии матричного элемента (например, Si при анализе

стекла [108]). Использование интенсивности спектральных линий аргона в качестве внутреннего стандарта является пока нерешенной проблемой при использовании тлеющего разряда с высокочастотным источником [203], хотя и применяется на практике [127].

По другим оценкам время установления постоянного режима горения тлеющего высокочастотного разряда для проводящих материалов составляет 4 мин [193] или (5-7) мин [220]. За этот промежуток времени дрейф сигнала составляет до 10 % [220]. После этого разряд горит стабильно и $S_r = 0,02-0,003$ [193, 220].

Авторы [192] приходят к заключению, что для непроводящих материалов с высокочастотным разрядом достигаются такие же стабильность и воспроизводимость, как для тлеющего разряда постоянного тока с проводящими материалами. Лучшие результаты по воспроизводимости получаются, когда мощность и высокочастотное напряжение фиксированы, а при разработке методики анализа подбирается давление газа. Но в некоторых случаях наблюдаются аномальные изменения интенсивности спектральных линий во времени, что можно использовать для повышения чувствительности анализа [198]. Кроме того, аналитический сигнал в высокочастотном тлеющем разряде зависит от толщины образца [10].

Как это видно из вышеизложенного, в тлеющем высокочастотном разряде больше влияющих операционных параметров, чем в разряде постоянного тока. Поэтому работать с таким источником несколько сложнее, чем с разрядом постоянного тока [10]. Однако высокочастотный тлеющий разряд позволяет более гибко варьировать условия анализа проводящих проб и изоляторов.

Основные физические характеристики (концентрация электронов и положительно заряженных ионов, средние энергии и температуры электронов, функции распределения энергии электронов) высокочастотных тлеющих разрядов были измерены с помощью зондов Ленгмюра в Ag [81, 221, 222], He и смеси Ag-He [81]. Для эффективной реализации подобных экспериментальных задач разработаны контролируемые компьютером системы зонда [223].

С помощью зондовых измерений установлено, что в случае проводящего медного образца концентрация электронов в разряде составляла 10^9-10^{10} см⁻³, а их температура – (2-5) эВ [221]. Для кварца зафиксированы меньшая температура электронов и понижение их плотности в два раза.

Зондовые измерения показали, что в высоко-

частотном разряде достигаются большие энергии электронов, чем в разряде постоянного тока, что и обеспечивает повышение эффективности возбуждения спектральных линий [196]. Основываясь на зондовых измерениях, объяснены различия в характеристиках плазмы между проводящими образцами и изоляторами, между высокочастотным и постоянно-токовым разрядом [224]. По мнению авторов [224], зондовые измерения характеристик плазмы высокочастотного тлеющего разряда могут служить основанием для изучения возможности создания межматричных типов образцов сравнения в атомно-эмиссионном спектральном анализе.

С использованием Фурье-спектрометрии показан перенос заряда возбужденными атомами рабочего газа (Kг или Ag) [225] в высокочастотном тлеющем разряде. Метастабильные состояния этих атомов также ответственны за перенос заряда и возбуждение линий Cu II. Также с помощью Фурье-спектрометрии изучено самопоглощение спектральных линий в высокочастотном тлеющем разряде [226]. При рассмотрении резонансных переходов матричных элементов установлено, что возможности самопоглощения для тлеющего разряда, как и других источников возбуждения атомных спектров, являются достаточно строгими. Никаких аналитически удовлетворительных операционных условий разряда, которые бы снижали самопоглощение спектральных линий, не найдено. Авторы [226] утверждают, что такие условия найти маловероятно, поэтому не имеет никакого смысла как-то менять для этих целей операционные условия, которые обычно используются для анализа. Учитывая возможность самопоглощения спектральных линий, лучше использовать нерезонансные переходы матричных элементов, чем их резонансные переходы. Но основные резонансные переходы элементов со следовым и малым содержанием в пробе практически свободны от значительных погрешностей из-за самопоглощения. Однако, по мнению авторов [226], необходимы дальнейшие исследования для более широкого диапазона определяемых элементов, переходов, типов образцов и разрядов.

Предложены разнообразные конструкции разрядной ячейки для оптимизации анализа непроводящих материалов [227]. Изучено влияние размеров анода и положения точки ввода газа на пространственное распределение атомов меди из катода, что необходимо для целей атомно-абсорбционного анализа. Показана важная роль диаметра отверстия анода на характеристики заря-

женных частиц и условия возбуждения спектров (зондовые измерения) [222]. По утверждению авторов, найдены условия, обуславливающие снижение самопоглощения спектральных линий и высокую степень специфичности для масс-спектрометрических измерений.

Возможна реализация конструкции тлеющего разряда с планарным магнетроном [126, 228, 229]. Это дает возможность повысить скорость распыления проводящих и непроводящих проб [14, 27]. Наложение электрического поля плазмы в темном катодном пространстве и магнитного поля от кольцевого магнита, расположенного прямо позади образца, приводит к образованию ловушки электронов. В этом случае отмечено наблюдение бимодального распределения энергии электронов с максимумами при 3-6 эВ и 14-19 эВ [221] и повышение плотности электронов в разряде. Последняя характеристика увеличивает эффективность возбуждения и ионизации атомов, что можно использовать для эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии [229]. Например, в работе [126] наблюдалось возрастание интенсивности сигнала Cu I в три раза. Авторы [14] отмечают повышение интенсивности атомных резонансных и нерезонансных линий меди и линий Cu II – на порядок величины.

Проведено сравнительное изучение влияние напряжения и силы тока постоянно-токового [25] и высокочастотного разрядов в магнитном поле [27] на интенсивность спектральных линий в плазме. Авторы [27] пришли к заключению, что эти характеристики аналогичны. В [22] установлено, что интенсивность спектральных линий в разряде с наложением магнитного поля увеличивается пропорционально корню квадратному из величины тока разряда. Изучено энергетическое распределение ионов определяемых элементов и рабочего газа в зависимости от давления в разрядной камере при наложении магнитного поля [110].

Катодный потенциал практически не зависит или слабо зависит от мощности разряда и давления газа при 30-80 Па [228]. Но при понижении давления менее 30 Па обнаружено резкое увеличение катодного падения, что свидетельствует об изменении операционного режима разряда. По данным [126] наложение магнитного поля при давлении аргона выше 530 Па не изменяет катодный потенциал и скорость потери веса образца. Однако при более низком давлении газа наблюдается значительное уменьшение катодного потенциала. Это должно, по нашему мнению, изменять скорость распыления пробы. Но авторы

[126] заключают, что наложение магнитного поля на высокочастотный разряд увеличивает возбуждение распыляемых атомов, не влияя на скорость распыления.

По данным [228] магнетронный источник обеспечивает много большую скорость распыления проводящих и непроводящих образцов, чем высокочастотный разряд без магнитного поля. Наиболее высокая скорость распыления найдена при минимальном давлении рабочего газа, что согласуется с данными для разряда постоянного тока [228]. Изучены условия, приводящие к риску плавления анализируемых окрашенных материалов в высокочастотном тлеющем разряде [203]. В результате этого для предотвращения расплавления предложена и использована специальная система охлаждения образца.

К сожалению, наложение кольцевого магнитного поля приводит к тому, что распыление материала пробы преимущественно происходит по кольцевому кратеру неодинаковой (неровной) формы (кратер глубже по углам [14], где выше плотность плазмы), что не позволяет применять этот режим для изучения концентрационных профилей элементов по глубине слоя [14, 24]. По данным авторов [203], комбинацией операционных параметров можно добиться очень плоской формы кратера как для краски, так и для подложки металла, без накопления перенесенного материала по кругу кратера на непроводящей поверхности или металле. В этом случае появляется возможность проведения надежной конверсии измеряемой характеристики «Интенсивность спектральной линии – время» в необходимую зависимость «Концентрация элемента – толщина слоя пробы».

Из всех возможных матриц, с которыми приходится иметь дело аналитику, полимерные материалы создают наибольшие трудности проведения элементного количественного анализа [230]. Полимеры и сополимеры используются как обычные компоненты в огромном количестве материалов: пластики, синтетическая резина, волокна, большинство клеев, красок и др. Полимеры широко применяются как структурные материалы в современной электронике и оптике (подложки, покрытия). Полимерные пленки разнообразного состава и свойств употребляются как защитные покрытия и упаковочный материал.

Высокочастотный тлеющий разряд, обладая уникальными возможностями распыления непроводящих материалов, возбуждения и ионизации распыленных атомов, позволяет решить проблему элементного анализа в отношении компак-

тных полимерных материалов или пленок. Он дает возможность реализовать легкий пробоотбор полимерных материалов различных по размеру и форме, достаточно быструю скорость распыления (~0,1–1,0 мкм/мин), возможность анализа по глубине, высокую чувствительность атомно-эмиссионного анализа, включая определение ключевых элементов [230]. Относительно мягкие инертные условия внутри плазмы отрицательного свечения дают достаточно простые масс-спектры, которые легко интерпретировать, подобно масс-спектрам в методе вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС, SIMS). Полученные в результате анализов соотношения содержаний элементов могут быть использованы для получения простых эмпирических формул органических веществ. Фрагментация ионов в высокочастотном тлеющем разряде позволяет уточнить формулу полимерного материала [230].

С использованием высокочастотного разряда можно проводить анализ газов. Например, описан способ определения Br, C, Cl, S в жидких хлоруглеводородах, переводимых в парообразное состояние термоиспарением [204]. По соотношению интенсивностей спектральных линий углерода и хлора удается проводить определение формулы углеводорода [204]. Высокочастотный разряд может быть использован как детектор для капиллярной газовой хроматографии, например, при определении ртути в рыбе [165].

С помощью высокочастотного разряда можно определять содержание кислорода и азота в металлах и изоляторах с пределами обнаружения ПО» (1–10) млн⁻¹ [171]. Поскольку проведению анализа мешают высокие содержания этих элементов в атмосфере, то необходимо применять ультрачистый рабочий газ, специальную конструкцию разрядной камеры, ее предварительную очистку камеры сжиганием циркониевого геттера.

При модулировании тока высокочастотного разряда и использовании селективного усилителя можно резко снизить спектральные помехи линий Ar I на Fe I и компонент молекулярной полосы OH на Bi I [170]. Это связано с разным влиянием тока разряда на интенсивность спектральных линий атомов рабочего газа и распыляемых атомов пробы.

Высокочастотный тлеющий разряд, так же как и разряд постоянного тока, хорошо применим при определенных операционных условиях для послойного анализа материалов [214]. Таких примеров также уже достаточно много (табл. 3). Высокочастотный разряд особенно перспективен для исследования органических и металлоорга-

нических покрытий. Роль каждого слоя покрытия должна хорошо пониматься специалистами. Основное значение здесь имеет химический состав соединений в покрытии. Основной методической сложностью для использования высокочастотного разряда в послойном анализе является численная интерпретация результатов измерений, то есть переход от сравнительно легко измеряемой зависимости интенсивности спектральных линий от времени распыления интенсивности в зависимости концентрации определяемого элемента по глубине слоя.

Для количественного послойного анализа проводящих покрытий можно использовать два способа: стабилизация давления рабочего газа и мощности разряда при варьировании катодного потенциала или фиксирование давления и катодного потенциала при возможности изменения мощности [210]. Например, для обоих режимов получены хорошие количественные концентрационные профили по глубине покрытий Ni-Zn на стали, так как интенсивность спектральных линий получается пропорциональной скорости распыления и концентрации определяемых элементов в различных матрицах. Отмечено, что относительная интенсивность спектральных линий цинка и железа не зависит от значения катодного потенциала или мощности разряда [210]. Значительные изменения в эффективности возбуждения спектральных линий наблюдаются при переходе между непроводящим и проводящим слоем материала пробы [203].

Когда послойно анализируются непроводящие материалы, как достаточно новые объекты анализа для спектроскопистов, то здесь могут проявиться и новые необычные эффекты. Например, при изучении хода изменения концентраций кремния, углерода, кислорода, азота, водорода по глубине прозрачных пленок оксида кремния на кремнии (использовался диапазон длин волн 120-170 нм) наблюдаются осцилляции интенсивности спектральных линий за счет интерференционного эффекта в пленке при отражении света от подложки [208]. Поэтому особенно сильно это нежелательное явление наблюдается на длинноволновых аналитических линиях. Но данный эффект можно использовать для определения толщины пленки или коэффициента ее преломления [211].

В принципе, высокочастотный тлеющий разряд с коммерческим блоком питания является таким же простым, как и постоянно-токовый разряд [13]. Однако повышенная цена специально разрабатываемых блоков питания [192], большая

сложность и мало известная для многих аналитиков природа действия высокочастотных разрядов обуславливают пока ограниченную применимость данного типа разряда для рутинных измерений.

4. Микросекундный импульсный тлеющий разряд

Операционные условия тлеющего разряда постоянного тока очень часто ограничены максимальным уровнем мощности, которая может быть подведена к разрядной ячейке [13], так как это может привести к расплавлению поверхности образца и потере основных преимуществ катодного распыления материала пробы. Однако резкое увеличение мощности разряда можно осуществить в случае приложения импульсного питания. В этом случае, при одинаковой средней мощности, можно использовать гораздо более высокие пиковые напряжения (более высокая мгновенная мощность) [24], чем при приложении постоянного напряжения. Это должно обеспечивать более энергичное распыление материала пробы. Происходящее одновременно усиление тока в импульсе разряда может позволить повысить эффективность возбуждения атомов и их ионизацию. Если аналитический сигнал регистрировать только в момент подачи импульса напряжения, то это должно приводить к резкому увеличению соотношения сигнал/фон.

Действительно, высокий отрицательный импульс напряжения, приложенный к катоду, обеспечивает импульсное распыление пробы за короткий промежуток времени. Атомы пробы диффундируют через тлеющий разряд, сталкиваются с электронами, атомами и ионами аргона, генерируют импульсные аналитические сигналы. Данные сигналы можно измерять в любой момент развития импульса или после прекращения импульса с целью достижения оптимальных аналитических результатов.

Изучено влияние условий разряда на временные характеристики сигналов распыляемых атомов и газообразных веществ [231]. Исследованы временные профили сигналов с разрешением 2 мс с использованием атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии [139]. Изучено временное и пространственное изменение плотности веществ во время цикла импульса [232]. Отмечено, что наблюдается релаксация высоковольтных атомов меди, производимых при рекомбинации с ионами меди во время после окончания импульса. Экспериментально получена двухмерная кар-

та пространственного распределения возбужденных и ионизованных атомов меди [232]. Измерено время диффузии распыленных атомов от поверхности катода до пробоотборного конуса масс-спектрометра при различных этих расстояниях, давлениях газа и мощности импульсного разряда [223]. Отмечается, что эти значения близки к теоретическим. Изучено поведение возбужденных, метастабильных и ионизованных атомов с целью исследования механизмов в тлеющем разряде [139].

Согласно представлениям [24], аналитически важные ионы и мешающие ионы плазмы образуются во время различных частей импульса. Так, например, аргонные ионы образуются непосредственно, когда приложен импульс напряжения, в то время как распыление атомов и ионов из катода происходит с некоторой задержкой [10]. Импульсный сигнал эмиссии показывает разный временной отклик от ионных линий [234]. Поэтому соединение разрешенного во времени производства ионов с разрешенным во времени детектированием может существенно снизить спектральные помехи [24] и увеличить соотношение сигнал/шум. Например, по данным [235] наблюдается увеличение соотношения сигнал/шум в 2 раза (в 5-10 раз [236]) по сравнению с разрядом постоянного тока. Детектор с разрешением во времени снижает предел обнаружения для импульсного тлеющего разряда в 5-10 раз [235]. Импульсная регистрация сигнала позволяет снизить на одну треть фон сигнала азота от воздуха по сравнению с разрядом постоянного тока [235].

Для импульсного разряда появляются дополнительные операционные возможности: регулирование ширины импульса и частоты его повторения [13]. Лучшие характеристики обнаруживает импульсный разряд, использующий короткие импульсы с большой частотой повторения [234, 237]. Если первоначально использовали импульсный разряд с длительностью импульса в несколько миллисекунд [13, 24], то сейчас - обычно длительностью порядка 10 мкс и частотой около 400 Гц [24]. Поэтому зачастую разряд так и называют - микросекундный импульсный тлеющий разряд.

Рабочее напряжение может быть до 3000 В, а ток в импульсе - сотни миллиампер. Поэтому, по сравнению с разрядом постоянного тока, можно осуществлять бомбардировку катода ионами более высокой энергии [24], обеспечивать большую эффективность распыления [24, 236, 238], производить аналитический сигнал значительно

большей интенсивности [231, 238] и лучшую аналитическую чувствительность по сравнению с разрядом постоянного тока [24, 234], более эффективно использовать образец [238]. Импульсный разряд обеспечивает повышение атомной эмиссии до двух порядков величины [13] (на несколько порядков [237]), по сравнению с разрядом постоянного тока.

Обзор литературы показывает, что данный вариант тлеющего разряда очень интенсивно исследуется в последнее время [239]. Постоянно отмечаются следующие его основные достоинства по сравнению с традиционным разрядом постоянного тока:

- более высокая скорость распыления атомов;
- более эффективная ионизация и возбуждение атомов, что обеспечивает лучшую чувствительность в элементном анализе;
- возможность разделения во времени сигналов различных компонентов плазмы [10, 237, 238];
- возможность комбинации разряда с импульсом зондирующего лазера;
- лучшая применимость для спектроскопических методов атомной абсорбции, атомной флуоресценции, атомной эмиссии и масс-спектрометрии [237, 238].

Некоторые примеры применения импульсного тлеющего разряда в задачах анализа приведены в табл. 4. Данные в табл. 4 приведены в соответствии с годом опубликования работ. Считается, что основным направлением применения такого источника возбуждения спектров является количественный анализ по глубине профиля [236]. Разряд обладает достаточно хорошей долговременной стабильностью.

Например, импульсный разряд удовлетворяет по точности, воспроизводимости, многоэлементности, скорости проведения анализов, возможности автоматизации контроля и стоимости проведения высокоточного контроля золота в его сплавах [140]. Авторы этой работы отмечают, что погрешность определения золота с использованием данного разряда сравнима с погрешностью пробирного метода анализа. С помощью микросекундного импульсного разряда можно анализировать непроводящие материалы [235].

Изучено влияние напряжения ширины и частоты импульса, а также давления рабочего газа на разрешение по глубине и форму кратера [242]. Вогнутая форма кратера наблюдается для низкого напряжения, выпуклая - при высоком. Критерий плоского дна кратера и хорошего разрешения по глубине выполняется только в ограничен-

ном диапазоне напряжения при каждом значении давления рабочего газа. Частота импульса и его ширина имеют меньшее влияние на геометрическую форму кратера при послойном анализе [242]. Разряд обеспечивает повышенные возможности контроля над скоростью распыления

[238] за счет регулирования частоты и ширины импульса. Это уже гораздо более гибкая техника, позволяющая получать как очень низкие контролируемые скорости распыления – вплоть до атомных слоев, так и высокие скорости испарения.

Таблица 4

Примеры использования импульсного тлеющего разряда по Гримму для атомно-эмиссионного анализа различных объектов

Лите- ратура	Объект анализа	Определяемые элементы	Примечание
240	Легированная сталь	V	Устранение спектральной помехи Ag I; $S_r = 0,001-0,025$
241	Тонкие пленки	Основные	Послойный анализ
242	Различные марки стали,	Основные и примесные	Послойный анализ
	компьютерные многослойные диски		-
236	Различные марки стали	Cu	
140	Сплавы Au с Ag, Cu, Zn	Au	Точность определения сравнима с пробирным анализом
235	Медь,	Fe, Ni,	-
	различные марки стали,	Fe, N, P, Pb, S,	-
	чугун	Si	-

Примечание. S_r – относительная погрешность определения.

Микросекундный импульсный разряд обеспечивает определенные преимущества для измерения тонких пленочных покрытий [234], которые трудно анализировать с использованием разряда постоянного тока [236]. Слои толщиной менее 10 нм уже хорошо разрешаются в данном разряде. Возможен анализ широкого диапазона слоев от нескольких нанометров до десятков микрометров при регулировании частоты и ширины импульса [242]. Эти характеристики позволяют лучше контролировать убыль образца при катодном распылении [236].

Для определения профиля концентрации элементов по глубине необходимо, как и в случае других типов тлеющего разряда, определять концентрацию определенного элемента как функцию глубины слоя. При этом аналитики оперируют с такими понятиями, как скорость распыления [236]

$$q_m = \Delta m / (t \cdot f)$$

(Δm – изменение массы образца; t – длительность одного импульса; f – частота импульсов) и скорость проникновения

$$V = q_m / (A \cdot \rho),$$

где A – площадь распыления; ρ – плотность материала. Например, для микросекундного импульсного тлеющего разряда наблюдаются следующие скорости распыления и скорости

проникновения для различных материалов [236] (табл. 5).

Таблица 5

Скорости распыления и проникновения для некоторых металлов и сплавов с использованием микросекундного импульсного разряда

Материал	Скорость распыления, нг/импульс	Скорость проникновения, нм/импульс
Латунь	0,83	0,0078
Железо	0,12	0,0012
Никель	0,27	0,0024
Медь	0,67	0,006
Цинк	1,74	0,020
Серебро	2,06	0,016

В результате того, что скорости распыления и проникновения различны для разных матриц, а это отражает только физическую природу материалов, а не особенность приборов, градуировочный график, например, для определения широкого диапазона концентраций меди в различных матрицах получается нелинейным [236]. Для спрямления градуировочного графика используется прием нормирования измеренной интенсивности J по скорости распыления:

$$J_{\text{нормир.}} = J \cdot (q_{\text{сравнител.}} / q_m),$$

где $q_{\text{сравнител.}}$ – скорость распыления материала, выбранного за опорный.

Возможно применение второго импульса с ва-

рыруемой задержкой после первого импульса. В этом случае полный разряд состоит из серии двойных импульсов, в котором каждый второй импульс в серии повышает интенсивность эмиссии атомов определяемых элементов, производимых в первом импульсе [243]. Использование двухкатодной лампы с двойным импульсным питанием, позволяет разделить процессы атомизации и возбуждения спектра, устранить спектральные помехи определению ванадия по линии V 437,92 нм от линии Ag 437,97 [240].

Изучены характеристики микросекундного импульсного разряда, усиленного микроволновым полем для атомно-эмиссионной спектроскопии. Исследованы процессы возбуждения атомов в подобном тандемном источнике [244]. Отмечено, что при давлении менее 180 Па импульсный разряд хорошо стыкуется с микроволновым разрядом и эмиттирует интенсивные линии определяемых элементов. Когда давление рабочего газа превышает 200 Па, наблюдается два эмиссионных пика, независимых от времени. Один принадлежит импульсному разряду, а второй – микроволновому. Наблюдается сдвиг во времени между эмиссионными сигналами меди и цинка, что связано со скоростью диффузии атомов. При высоком давлении наблюдается самопоглощение для линий Cu I в импульсном разряде. По мнению авторов [244], использование микроволнового тлеющего разряда может устранить самопоглощение атомных и ионных линий. Для изученного тандемного источника соотношение сигнал/шум улучшается более чем на порядок величины, кратковременная стабильность составляет менее 0,2 % по сравнению с 1 % для импульсного разряда. Данный источник признан перспективным для спектрального анализа.

По-видимому, в ближайшее время следует ожидать комплектования серийных приборов тлеющего разряда разнообразными источниками питания по выбору аналитика.

5. Исследование физических характеристик разрядов

Для понимания и оптимизации результатов с аналитической техникой тлеющего разряда как атомизатора, источника возбуждения спектров и источника ионов нужно знать фундаментальные процессы, происходящие в плазме такого разряда [229, 245], и, в первую очередь, процессы распыления материалов, возбуждения спектральных линий. При этом необходимы данные по диагностике температуры, концентрации электронов, плотности атомов и ионов определя-

емых элементов [229] в различных условиях разряда. Поэтому для улучшения аналитических характеристик такого спектрального источника требуется тщательное изучение тлеющего разряда путем экспериментального исследования свойств его плазмы и моделирования процессов, происходящих в разряде [10].

В плазмах низкого давления обычно присутствуют электроны, однократно ионизованные атомы, нейтральные атомы и молекулы (как правило, двухатомные) [11]. В зависимости от экспериментальных условий ионы, атомы или молекулы являются доминирующими в разряде. Тлеющий разряд, питаемый постоянным током или высокочастотным напряжением, обладает вольт-амперной характеристикой, определяемой диаграммой Пеннинга [14]. Согласно этой диаграмме, основная возможность применения тлеющего разряда в атомно-эмиссионной спектроскопии существует в нижней нормальной части диаграммы. В данной области плотность чисто положительного заряда на фронте катода или образца является высокой, падение напряжения большое, а плотность тока – низкой. Вблизи катода ионы имеют высокую энергию и это обуславливает интенсивное распыление материала катода-пробы. В части разряда, расположенной несколько дальше от катода, отрицательное тлеющее свечение наблюдается при нейтральности зарядов и малом электрическом поле. Здесь достигаются лучшие условия для процессов возбуждения спектральных линий атомов и их ионизации.

В плазме тлеющего разряда происходят ударные и другие процессы, которые приводят к тому, что атомы плазмообразующего газа, как и атомы определяемого элемента, возбуждаются и ионизируются [14]. Можно выделить следующие процессы:

- для плазмообразующего газа (A):

$$A + e \Rightarrow A^{\bullet}, A^{\bullet}, A^{*} (электронный удар);$$

- для атомов образца:

$$M + e \Rightarrow M^{\bullet}, M^{\bullet}, M^{*} (электронный удар),$$

$$M + A^{\bullet} \Rightarrow M^{*} + A \text{ (Пеннинговская ионизация метастабильными атомами)},$$

$$M^{\bullet} + e \Rightarrow M + h\nu \text{ (радиационная рекомбинация)},$$

$$M + h\nu \Rightarrow M^{\bullet} \text{ (радиационный захват)}.$$

Далее возможны такие процессы, как возбуждение и ионизация ударами быстрых атомов и ионов, а также асимметричным переносом заряда.

Селективность возбуждения многих спектральных линий в тлеющем разряде обусловлена специфичностью вышеуказанных процессов в плазме разряда. Поэтому такие особенности не-

обходимо идентифицировать и использовать для улучшения определенных аналитических характеристик тлеющего разряда [14]. Обсужден механизм возбуждения интенсивных спектральных линий в далеком ультрафиолете для тлеющего разряда в аргоне, неоне, азоте, а также смесях этих газов [149].

Эмиссия линий от материала образца и плазменного газа (Ar) вносит доминирующий вклад в радиационный фон тлеющего разряда. При постоянном напряжении и токе разряда интенсивность эмиссии аргона также практически постоянна и не зависит от давления рабочего газа [229], но в некоторых случаях зависит от состава матрицы образца.

Для постоянно-токового тлеющего разряда изучены спектральные линии хрома в диапазоне 200-400 нм (2049 атомных и ионных линий) [246]. Установлено, что относительная интенсивность линий отличается от данных, полученных с дуговым и искровым возбуждением спектров. Приведены эмиссионные линии Ag, Cu, Fe, Ni, Ti и V, попадающие в ближайшие окрестности линий хрома. Опубликованы спектры Co, Cr, Fe, Mo, Nb, Ni, Ta и Ti, к сожалению, не разнесенные по атомным и ионным линиям [247].

Найдено, что наблюдаются две аномальных формы спектральных линий в спектре железа [248]. Для самых низколежащих уровней Fe I проявляются аномальные крылья линий и широкие сателлиты для линий Fe I и Fe II. Оба эффекта, особенно второй, могут влиять на точность аналитических результатов, так как, накладываясь, изменяют интенсивность спектральных линий других элементов, находящихся в спектральной окрестности от данных линий.

Ширина спектральных линий в разрядах низкого давления обычно является низкой. В тлеющем разряде ширина спектральных линий находится в пикометровом диапазоне и слабо увеличивается с ростом мощности и распылением материала катода [27].

Диагностика плазменных характеристик тлеющего разряда является достаточно сложной задачей, так как плазма не находится в состоянии локального термодинамического равновесия [249]: присутствуют медленные и быстрые (с температурой выше 10000 К) электроны, а температура атомов и молекул находится в диапазоне между комнатной и 1500 К [11] (800-1500 К [167]). Интенсивности эмиссии атомов, ионов и молекул много выше, чем они могут быть при указанных температурах газа [11]. Например, заселенность энергетических уровней V II не подчиняется распре-

лению Больцмана [249]. Последнее объясняется резонансным переносом заряда при столкновении между атомами ванадия и ионами аргона.

Наиболее выжные способы диагностики характеристик тлеющего разряда обсуждены в [10, 152]. Очень часто оценку фундаментальных характеристик плазмы тлеющего разряда в разных режимах выполняют с использованием зондов Ленгмюра [10, 74, 152, 218, 250-252]. Зондовые измерения прямо подтверждают отсутствие локального термодинамического равновесия в тлеющем разряде [74]. Таким способом изучена роль ионизации Пеннинга при низком давлении (40-250 Па) и низких токах (1-5 мА) разряда [252]. При измерениях авторы для разбавления продуктов ионизации и перевода метастабильных атомов аргона в основное состояние вводили добавки метана [253]. С помощью зондов изучены плазменные характеристики при вариации природы рабочего газа [251]. Зондовые измерения плотности ионов и катодного потенциала выполнены для высокочастотного разряда [254].

Изучена роль диаметра отверстия анода на характеристики заряженных частиц в высокочастотном тлеющем разряде [222]. Полный ионный ток высокочастотного разряда определен с помощью цилиндра Фарадея [254]. Измерения штатковского уширения линий водорода позволили найти распределение электрического поля в плазме водорода и смеси Ar-H₂ [90]. Для разряда в водороде определены энергии возбужденных атомов водорода – (3,4-8,2) эВ и (80-190) эВ. Для смеси Ar-H₂ наблюдаются только возбужденные нейтральные атомы водорода с энергией 32 эВ [90]. Определение штатковского расщепления и смещения контуров линий He позволило установить распределения электрического поля в области катодного падения потенциала разряда в гелии [75]. Найдено, что средняя энергия ионов в этой области составляет от 190 до 290 эВ.

Плазма тлеющего разряда является в значительной степени неомогенной. В частности, существуют и холодные зоны с высокой плотностью атомов, что приводит к самопоглощению излучения. Изучена интенсивность эмиссии 5 резонансных атомных линий, проявляющих самопоглощение как функцию концентрации атомов [123].

Атомно-абсорбционные измерения диффузии атомов в тлеющем разряде, проведенные в [255], показали, что различия в скорости диффузии наиболее заметны после выключения тока. Атомно-абсорбционные и ионно-абсорбционные измерения позволили изучить двухмерные [256] и трехмерные распределения Cu, Fe, Ba, Ba* [257] в

зависимости от операционных условий в тлеющем разряде. С использованием атомно-абсорбционных измерений неселективного поглощения кластеров в диапазоне 195–450 нм изучено агломерирование атомов в тлеющем разряде [258]. Найдено, что до 30 % атомов меди и серебра находится в виде кластеров размером ~32 нм и концентрацией в прикатодном пространстве $\sim 11 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-3}$.

Атомно-флуоресцентные измерения с использованием лазера на красителях для возбуждения излучения позволяют изучить пространственные и временные распределения параметров тлеющего разряда [10, 259]. С помощью таких измерений также установлено отсутствие локального термического равновесия в разряде. Кинетическая температура атомов вблизи катода составляла 1200 К, у анода – 500 К. Вдоль оси разряда распределение излучения ионов наблюдается такое же, как и для атомов [259]. С использованием атомно-абсорбционных и атомно-флуоресцентных измерений изучены трехмерные профили распределения атомов и ионов тантала [250]. Установлено, что плотность атомов достигает максимума в 3 мм от катода, тогда как ионов – в 6 мм от катода, что удовлетворительно согласуется с расчетом.

Двухмерные пространственные распределения атомов при различных операционных условиях в тлеющем разряде получены с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии [90, 256], ионов – с помощью масс-спектрометрии [256]. Изучены трехмерные распределения метастабильных атомов аргона в широком диапазоне температур. Обнаружены два пика их концентраций над катодом, что объяснено локальным производством этих атомов и их потерями. Подчеркивается, что теоретическое моделирование также предсказывает появление двух пиков концентраций метастабильных атомов, но на других высотах [260]. Информация, полученная из распределений частиц, генерирующих аналитический сигнал, очень важна для моделирующих расчетов при послойном количественном анализе, для диагностики плазмы по интенсивности спектральных линий [261].

Изучен спектр электрических шумов и шумов оптического излучения в широком диапазоне частот тлеющего разряда постоянного тока в аргоне: от долей герц до десятков мегагерц [262]. Исследованы механизмы возникновения шумов, выяснены оптимальные (малошумящие) режимы работы тлеющего разряда. Установлено, что шум оптического излучения тлеющего разряда совпадает с шумом теплового источника излуче-

ния, имеет очень низкую величину – примерно на порядок меньше, чем шум от спектрального источника с индуктивно связанной плазмой. Атомно-эмиссионные измерения с Фурье-спектрометром позволили обнаружить несколько пиков низкочастотных шумов и высокий уровень белого шума [14, 27]. Низкочастотные компоненты шума проявляются от блока питания или системы откачки и легко могут быть устранены при соответствующей регулировке [14]. Для тлеющего разряда постоянного тока в атмосфере гелия основной шумовой характеристикой также является белый шум, который не меняется даже при введении добавок дихлорметана [111].

Дополнительное наложение на обычный тлеющий разряд низковольтного разряда с большой силой постоянного тока (500 А) снижает температуру возбуждения ионов и приближает ее к температуре возбуждения атомов (~4000 К) [263, 264]. При таких параметрах дополнительного разряда условия возбуждения атомов и ионов мало зависят от параметров основного разряда. Концентрация электронов составляет $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-3}$, степень ионизации щелочных элементов достигает 94 %, бериллия – 0,05 %, Zn – 0,04 % [264]. Такой разряд может найти практическое применение для определения оксидов в металлах [263].

Можно привести и многие другие исследования физических характеристик тлеющего разряда по Гримму. Обзор исследований фундаментальных характеристик тлеющего разряда опубликован в 1998 г. [152] на основе многочисленных экспериментальных измерений и математического моделирования (трехмерные профили концентраций частиц, распределения плотности и энергии различных плазменных веществ, распределения электрического поля и потенциала, информация о процессах столкновения в плазме и о распылении катода).

6. Моделирование физических процессов в тлеющих разрядах

Накопленный опыт использования атомного спектрального анализа показывает, что наибольшие практические достижения реализуются для методов, достаточно хорошо разработанных теоретически. Поэтому вполне закономерно, что, помимо экспериментального исследования физических характеристик тлеющего разряда, очень широко используется теоретическое моделирование процессов катодного распыления, возбуждения и ионизации атомов. Моделирование позволяет лучше понять физические процессы, происходящие в тлеющем разряде, и найти

возможные пути улучшения его аналитических характеристик [10].

Однако моделирование в приложении к тлеющему разряду осложнено отсутствием в нем локального термодинамического равновесия. Поэтому для решения указанных задач были развиты различные модели для разных компонентов плазмы [265]. Сейчас используется три основных способа моделирования [14].

Представление плазмы тлеющего разряда как гидродинамической среды (например, в [266]). Принимается, что все вещества находятся в гидродинамическом равновесии. Их состояние описывается уравнением непрерывности потока, учитывающим диффузию и миграцию компонентов. Эта модель достаточно приближительна, особенно для быстрых электронов, которые весьма далеки от гидродинамического равновесия.

Использование кинетической (Больцмановской) модели, которая охватывает неравновесные состояния различных компонентов, описываемые уравнением переноса Больцмана.

Проведение моделирования методом Монте-Карло. Компоненты плазмы при этом рассматриваются последовательно друг за другом. Их траектории описываются законом Ньютона, а

столкновения осуществляются случайным образом. Данная модель является наиболее точной, так как она позволяет описывать поведение частиц при их минимальном количестве. Однако для обеспечения удовлетворительной статистики моделирование необходимо выполнять с большим числом частиц, что требует существенного увеличения расчетного времени.

Каждый способ моделирования имеет свои достоинства и недостатки. Поэтому для успешного описания физического поведения различных компонентов плазмы тлеющего разряда целесообразно использовать комбинирование различных моделей (гибридные модели) [152, 265, 267, 268 и др.]. Компоненты, не находящиеся в гидродинамическом равновесии (например, быстрые электроны, быстрые атомы аргона и ионы аргона) должны описываться методом Монте-Карло [265]. Компоненты, которые находятся вблизи локального термодинамического равновесия, могут быть описаны гидродинамической моделью (например, медленные электроны, атомы и ионы материала катода) [267]. Основные модели, используемые сейчас для описания поведения различных компонентов в плазме тлеющего разряда, представлены в табл. 6.

Таблица 6

Используемые модели для описания поведения различных плазменных компонентов тлеющего разряда [9, 152, 269-273]

Плазменные компоненты	Используемые модели
Термические атомы аргона	Модель отсутствует. Принято одинаковое распределение для всех атомов данного сорта.
Быстрые электроны	Монте-Карло (для всего разряда) [265, 274-276]; Монте-Карло (для катодного темного пространства) [245].
Медленные электроны	Гидродинамическая модель (для всего разряда) [265, 275, 276]
Ионы аргона	Гидродинамическая модель (для всего разряда) [265, 275, 276]; Монте-Карло (для всего разряда) [265, 274, 276]; Монте-Карло (для катодного темного пространства) [245].
Быстрые ионы аргона	Монте-Карло (для катодного темного пространства) [275].
Быстрые атомы аргона	Монте-Карло (для катодного темного пространства) [245, 275]; Монте-Карло (для всего разряда) [265, 274, 276]; Гидродинамическая модель (для катодного темного пространства) [274, 276].
Атомы аргона в возбужденном состоянии	Столкновительно-радиационная (для всего разряда) [260, 277, 278].
Метастабильные атомы аргона	Гидродинамическая модель [265].
Распыленные атомы: термализация	Монте-Карло (для всего разряда).
Распыленные атомы + ионы в основном состоянии + возбужденные уровни	Столкновительно-радиационная (для всего разряда) [279-282].
Распыленные атомы и ионы материала катода	Монте-Карло (для катодного темного пространства) [265].

Типичные модельные расчеты для тлеющего разряда позволяют получить следующие фунда-

ментальные характеристики плазмы [9, 10, 265, 282]:

- плотности, потоки и энергии различных компонентов плазмы [270, 274, 276, 281, 283, 284];
- информацию о столкновительных процессах в плазме (скорости столкновения) [270, 274, 276, 277, 280, 281, 283, 284];
- заселение энергетических уровней [271, 277, 279-281];
- параметры катодного темного пространства (длина, ток разряда как функция напряжения и рабочего давления);
- вклад различных механизмов в распыление атомов и ионизацию [283];
- распределение потенциала и электрического поля в плазме [270, 273-276, 283, 284];
- пространственные распределения частиц и излучения [261, 272, 278, 279, 281];
- характеристики для мощности, тока, напряжения и давления рабочего газа [272, 275, 279, 283, 284];
- характеристики прямого применения для аналитических целей;
- интенсивность оптической эмиссии атомов и ионов [270, 271, 277-279, 284];
- степень ионизации элементов [283];
- объяснения различий коэффициентов относительной чувствительности элементов (КОЧ);
- информацию о взаимодействии со стенками разрядной ячейки (например, распыление пробы-катода) [267];
- профиль кратера распыления и скорость эрозии материала пробы [267, 270, 284];
- прогнозирование эффективности геометрии разрядной ячейки [267, 272, 285].

Моделирование выполняют для разряда постоянного тока [267, 270, 272, 274, 276, 277, 280-286], высокочастотного [266, 270, 271, 273, 276, 277] и импульсного разрядов [269, 275] в приложении к методу атомно-эмиссионной спектроскопии [270, 277, 279-281] или масс-спектрометрии [272, 285].

Модели бывают одномерные [164, 268], двумерные [266, 272, 274, 281] и, самые сложные, трехмерные [260, 261, 267, 268, 270, 282-285]. Сравнение возможностей одномерных и трехмерных моделей проведено в [268] и сделано заключение, что, хотя одномерные модели в первом приближении позволяют получить более реалистичный взгляд на тлеющий разряд, но трехмерные модели дают много дополнительной информации, например, по профилю кратера на катоде. Поэтому, по мнению авторов [268], трехмерное моделирование необходимо развивать.

Чаще всего моделирование выполняется для аргонового разряда. В [283] моделирование про-

ведено для атмосферы неона и результаты сравнены с аргоновым разрядом. В [287] выполнен обзор множества различных процессов, которые могут наблюдаться в плазме тлеющего разряда с рабочим газом Ar-H₂. Основываясь на простых уравнениях материального баланса, определена степень ионизации водорода для типичных условий разряда, применяемого для атомно-эмиссионной спектроскопии или масс-спектрометрии. Предсказано влияние водорода на характеристики разряда: снижение концентрации электронов, метастабильных атомов аргона и ионов аргона, изменение функции распределения электронов по энергиям [287].

Отмечается, что когда заданы давление газа и напряжение разряда, то моделирование позволяет рассчитать результирующий ток разряда в хорошем согласии с экспериментом [265].

Получены распределения концентрации распыленных атомов меди, интенсивности их спектральных линий и линий аргона вдоль оси разряда [279, 281]. Установлено, что компоненты гомогенных твердых образцов распределяются вдоль оси плазмы параболически с максимумом в центре кратера распыления [261]. Атомы, эмитирующие из грубых включений, расположенных на разном расстоянии от центра кратера, образуют конус, вершина которого соответствует положению включения на поверхности образца в каждом отдельном случае. Компоненты распыляющего газа и его примесей имеют равномерное распределение по всей площади возбуждения, то есть обнаруживают независимость от места возбуждения [261]. Эти модельные результаты можно использовать для повышения воспроизводимости определений и снижения пределов обнаружения элементов при анализе компактных образцов путем лучшего освещения щели спектрального прибора необходимой областью возбуждения. Отмечено сильное влияние пространственного распределения ионов от геометрии катода и разрядного тока [272].

Моделирование предсказывает два максимума распределения метастабильных атомов аргона над катодом [260]. Это согласуется с экспериментом, но прогнозируемые высоты расположения максимумов не совпадают, что свидетельствует о большей сложности процессов, чем принято в моделях [260].

Рассчитаны интенсивности 60 линий Ag I и 103 линий Cu I в зависимости от напряжения разряда и давления аргона [279]. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для аргона, в то время как в случае меди

отмечены некоторые отклонения, свидетельствующие о большей сложности моделируемых процессов [279].

Показано, что геометрические размеры разрядной ячейки оказывают незначительное влияние на качественное поведение компонентов плазмы, но очень сильно влияют на абсолютные значения их физических характеристик [285]. Модельные трехмерные расчеты позволяют подобрать оптимальные геометрические размеры разрядной ячейки для масс-спектрального анализа, прогнозировать поведение основных и примесных компонентов в плазме разряда.

Результаты моделирования формы кратера для плоского катода в тлеющем разряде постоянного тока позволяют уже качественно прогнозировать экспериментальные данные [267]:

- более сильное заглубление кратера по периметру катодного пятна («угловой эффект кратера»);
- отклонение стенок кратера от вертикали;
- вогнутость дна кратера;
- наличие вокруг кратера внешнего круга перенесенного из кратера материала пробы.

Отмечено, что «угловой эффект кратера» является наиболее важной характеристикой, выявленной при моделировании, так как он может наиболее существенно влиять на разрешение при послойном анализе. Авторами [267] предложены некоторые модификации разрядной ячейки, позволяющие устранить данный эффект.

Для типичных условий высокочастотного разряда (13,56 МГц) показано, что разряд имеет емкостное поведение и его главным токовым компонентом на электроде мощности является катодный потенциал [266]. Этот результат, по мне-

нию авторов, не согласуется с ранее опубликованными данными. При одинаковых мощности и давлении рабочего газа высокочастотный разряд требует меньшее напряжение для получения равной степени ионизации атомов, скорости эрозии и интенсивности спектральных линий, чем разряд постоянного тока [270, 276], что соответствует экспериментальным данным. Сравнение высокочастотного и постоянно-токового режимов тлеющего разрядов на основании результатов моделирования проведено в [271].

В приложении к импульсному разряду результаты расчетов могут быть получены как функции от времени развития импульса и времени после окончания импульса [275], достаточно хорошо согласуясь с экспериментом.

Обзор по моделированию физических характеристик тлеющего разряда и сопоставлению результатов с экспериментом проведен в [152, 265]. Качественное хорошее совпадение с экспериментом отмечено в [265, 278 и др.]. Но некоторые расхождения между результатами моделирования и экспериментом, как отмечено выше, неоднократно отмечались в литературе. В [286] предложены определенные корректировки моделей, позволяющие получать более реалистичные картины физических процессов в тлеющем разряде. Сочетание экспериментальных исследований и моделирования позволяют лучше взглянуть на сложные взаимодействия, наблюдаемые в тлеющем разряде [250].

Автор приносит глубокую благодарность Сурикову В.Т. за информационную поддержку и Обгореловой С.А. за помощь в оформлении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А.А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Анализ конденсированной фазы / А.А. Петров, Е.А. Пушкарёва. СПб.: Химия, 1993. 344 с.
2. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк: ДонГУ, 2000. 435 с.
3. Slickers K. Automatic Emission Spectroscopy. Giessen: Bruhlsche Universitätsdruckerai, 1989. 540 p.
4. Grimm W. Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektalanalyse // Spectrochim. Acta. Part B. 1968. V. 23, N. 7. P. 443-454.
5. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. СПб.: Изд. СПб. университета, 2000. 199 с.
6. Жеенбаев Ж. Источники возбуждения спектра порошковых проб / Ж. Жеенбаев, Л.А. Сайченко, В.С. Энгельшт. Фрунзе: Илим, 1983. 108 с.
7. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 591 с.
8. Спектральный анализ чистых веществ. СПб.: Химия, 1994. 334 с.
9. Bogaerts A. The glow discharge: an exciting plasma // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1999. V.14, N.9. P.1375-1384.
10. Bogaerts A. New developments and applications in GDMS / A. Bogaerts, R. Gijbels // Fresenius J. of Anal. Chem. 1999. V. 364. P. 367-375.
11. Zyrnicki W. Low pressure plasma spectroscopy – spectrochemical analysis, technology process investigation and fundamental spectroscopic data // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 461-466.
12. Quantitative depth profile analysis of hot dip Galvanization. GD-OES. Spectroscopy Application Note. N 203-821-071. LECO, 1998. 4 p.
13. Harrison W. W. Powering the analytical glow discharge / W. W. Harrison, Hang Wei // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 803-807.

14. Broekaerts J.A.C. Requirements of the glow discharge techniques to the fundamentals – an exemplary approach // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 847-852.
15. Ko J.B. New design of glow discharge lamps for the analysis of metals by atomic emission spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V.39, N.9-11. P.1045-1423.
16. Christov N. Neutral atoms – sputtered cathode glow discharge spectrometry analysis / N. Christov, Y. Pacheva // 7 Pol. Spectroanal. Conf. and 10 CANAS. Torun 5-10 Sept., 1988: Abstr. Warszawa, 1988. P. 9.
17. Ruste J. Non-flat surfaces analysis by glow discharge spectrometry. Application to zircalloy 4 assembly cladding tubes / J. Ruste, F. Schwoehrer // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 861-862.
18. Hubinois J.-C. A new integrated in glove box glow discharge optical emission spectrometer. Application to carbon, nitrogen and oxygen bulk determination in low alloy steels as a preliminary study / J.-C. Hubinois, A. Morin, P. Marty, J.-P. Larpin, M. Perdereau // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V. 14, N. 9. P. 1405-1411.
19. Winchester M.R. Development of a system for glow discharge atomic emission imaging of solid surfaces / M.R. Winchester M.L.Salit // *Conf. Plasma Spectrochem., San Diego, Calif., Jan. 10-15, 1994. Amherst (Mass.), 1994.* P. 267.
20. Winchester M. R. Design and initial characterization of a glow discharge atomic emission instrument for macro-scale elemental composition mapping of solid surfaces / M.R. Winchester M.L. Salit // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50. P. 1045-1052.
21. Толмачев Ю.А. Новые спектральные приборы. Принципы работы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. 126 с.
22. Raghani A.R. A miniature planar magnetron glow discharge source for analysis of submicroliter volume aqueous samples using atomic emission spectroscopy / A.R. Raghani, B.W. Smith, J.D. Winefordner // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51. P. 399-409.
23. Kruger R. A. Some basic characteristics of the Grimm magnetic field glow discharge source with reference to steel analysis / R.A.Kruger, R.M.Bombelka, K.Laqua // *Spectrochim. Acta. Part. B.* 1980. V.35, N.10. P.581-587.
24. Gijbels R. Recent trends in solid mass spectrometry: GDMS and other methods / R. Gijbels, A. Bogaerts // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1997. V. 359. P. 326-330.
25. McCaig L. Current sensitivity of plasma voltage and emission line intensities in a planar magnetron glow discharge device / L.McCaig, R.Sasks // *Appl. Spectrosc.* 1992. V.46, N. 1. P.18-24.
26. Chen M. Some characteristics of a new planar glow-discharge source with and without magnetic field / M. Chen, J. Ren, H. Ma, G. Zhang // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V. 52. P. 1161-1166.
27. Heintz M. Design and characterization of a planar magnetron radio frequency glow discharge for atomic emission / M. Heintz, G. Hieftje // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50, N. 9. P. 1109-1124.
28. Kruger R. A. Application of the Grimm magnetic field glow- discharge source to the analysis of mild and alloyed steel / R. A. Kruger, R.M. Bombelka, K. Laqua // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1980. V. 35, N. 10. P. 589-599.
29. Schroedor S. New approaches to sample introduction for glow discharge spectrometry / S.Schroedor, X. Lin, G.Horlick // *ICP Information Newslett.* 1993. V.18, N.11. P.713.
30. Baude S. Glow discharge atomic spectrometry for the analysis of environmental samples – a review / S.Baude, J.A.C.Broekaert, D.Delfosse, N.Jakubowski, L.Fuechtjohann, N.G.Orellana-Velado, R.Pereiro, A.Sanz-Medel // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1516-1525.
31. Yang C. Investigation of a novel hollow cathode configuration for Grimm-type glow discharge emission / C.Yang, W.W.Harrison // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V.56. P.1195-1208.
32. Orellana-Velado N.G. Arsenic and antimony determination by on-line flow hydride generation - glow discharge - optical emission detection / N.G. Orellana-Velado, M. Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56. P. 113-122.
33. Czakow J. Use of multifunctional glow discharge lamp in emission spectral analysis // 7 Pol. Spectroanal. Conf. and 10 CANAS. Torun 5-10 Sept., 1988: Abstr. Warszawa, 1988. P. 41.
34. Czakow J. Use of multifunctional glow discharge lamp with neutral restricter in emission spectral analysis / J. Czakow, S. Tymochowicz // *ICP information Newslett.* 1989. V. 15, N. 5. P. 285.
35. Alimonti A. A modified version of the Grimm's glow discharge lamp for use as a demountable hollow cathode emission source. I. Construction details / A. Alimonti, S. Caroli, O. Senofonte // *Spectroscop. Lett.* 1980. V.13, N.5. P. 307-312.
36. Senofonte O. A modified version of the Grimm's glow discharge lamp for use as a demountable hollow cathode emission source. IV. Further data on the behavior of blackening curves for copper / O. Senofonte, S. Caroli, A.Alimonti // *Spectroscop. Lett.* 1981. V.14, N.3. P.195-206.
37. Caroli S. Recent developments in microwave-coupled hollow cathode atomic emission spectroscopy / S. Caroli, O. Senofonte, G. Del Monte Tamba, R. Tominelli, G. Guantero // *ICP information Newslett.* 1989. V. 15, N. 12. P. 758-759.
38. Caroli S. A modified version of the Grimm glow discharge lamp for use as a demountable hollow cathode emission source. V. Determination of minor constituents and trace elements in steel / S.Caroli, O.Senofonte, A.Alimonti, K.Zimmer // *Spectr. Lett.* 1981. V.14, N.8-9. P.575-587.
39. Ferreira N.P. Kinetic temperatures and electron den-

- sities in the plasma of a side view Grimm-type glow discharge / N.P. Ferreira, H.G.C. Human, L.R.P. Butler // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1980. V.35, N.5. P.287-295.
40. Luschoy H.-M. Experience gained with glow-discharge excitation in the emission spectrometric analysis of precious metals // *Precious metals*, 1986. Proc. 10th Int. Precious Metals Inst. Conf., Lake Tahoe, New., June, 1986. Allentow, 1986. P. 91-103.
41. Koch K.H. Versuche zur quantitativen Tiefenprofilanalyse von Stahloberfläche durch Emissionspektrometrie mit der Glimmlampe / K.H. Koch, M. Kretschmer, A. Grunenberg // *Mikrochim. Acta*. 1983. V.2, N.3-4. P.225-237.
42. Gokmen A. A digital lock-in amplifier based on single photon counting for the suppression of argon lines in glow discharge atomic emission spectrometry / A. Gokmen, S. Yalsin, A. Ulgen // *ICP Information Newslett.* 1993. V. 19, N. 5. P. 324.
43. Gokmen A. A photon counting dynamic digital lock-in amplifier for background suppression in glow discharge atomic emission spectrometry / A. Gokmen, A. Ulgen, S. Yalsin // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V.51. P.97-108.
44. Tsuji K. Characteristics of fast electrons from Grimm glow discharge He plasmas as an electron source / K. Tsuji, K. Wakatsuma, H. Matsata // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52, N. 11. P. 1587-1595.
45. Tsuji K. Grimm glow discharge X-ray tube / K. Tsuji, T. Sato, K. Wagatsuma // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1998. V. 53. P. 417-426.
46. Gough D.S. The development of sputtering techniques and their application to atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1999. V. 54. P. 2067-2072.
47. Brenner I.B. Application of the Grimm glow discharge lamp for the analysis of geological and related materials / I.B. Brenner, K. Laqua, M. Dvorachek // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V. 2, N. 6. P. 623-627.
48. Kretschmer M. Simultane Multielementoberflächenanalyse mit der Glimmentladung – ein Schnellverfahren für die Oberflächencharakterisierung / M. Kretschmer, K.H. Koch, A. Grunenberg // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1983. V. 314, N. 3. P. 226-234.
49. Naganuma Katsuyoshi. Анализ сплавов на основе меди методом эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда в лампе Гримма и влияние легирующих элементов на интенсивность спектральных линий (яп.) // *J. Jap. Inst. Metals* 1981. V. 45, N. 12. P. 1257-1262 (Цитир. по РЖ металлургия. 1982. 8И794).
50. Perez C. Effect of operation parameters on the sputtering and emission processes in radio frequency glow discharge. A comparison with the direct-current mode / C. Perez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1998. V. 53. P. 1541-1551.
51. Gough D. S. Studies of sputtering atomizers for atomic absorption spectrometry / D. S. Gough, P. Hannaford, R.M. Lowo // *Anal. Chem.* 1989. V. 61, N. 15. P.1652-1655.
52. Bengston A.A. Contribution to the solution of the problem of quantification in surface analysis work using glow discharge atom emission spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1985. V. 40, N.4. P. 631-639.
53. Wagatsuma K. Emission spectroscopic studies of sputtering in a low-power glow discharge / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // *Anal. Chem.* 1984. V.56, N.12. P.2024-2028.
54. Demeny Dezso. Analysis of heat-treated steels by spark excitation and glow discharge optical emission spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1992. V. 7, N. 3. P. 545-549.
55. Wagatsuma K. Emission spectroscopic studies of sputtering on silver-copper alloy surfaces / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // *Anal. Chem.* 1986. V.58, N.6. P.1112-1115.
56. Guzowski J.P. Electrothermal vaporization for sample introduction into a gas sampling glow discharge time-of-flight mass spectrometer / J.P. Guzowski, J.A.C. Broekaert, G.M. Hieftje // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. V.55. P. 1295-1314.
57. Weiss Z. Analysis of graphitized cast irons by optical emission spectroscopy: matrix effects in the glow discharge and the spark excitation // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 51. P. 863-876.
58. Fujita M. Sputtering and emission intensity of cast irons with different metallurgical structures in a Grimm glow lamp / M. Fujita, J. Kashima, K. Naganuma // *Anal. Chim. Acta*. 1981. V. 124, N. 2. P. 267-274.
59. S. Yamazaki. Характеристики распыления и излучения для метода спектрометрии тлеющего разряда (яп.) / Yamazaki Shuichi, Suzuki Kenichi, Mori Takashi, Ohtsubo Takashi // *Japan Analyst*. 1986. V. 35, N. 8. P. 673-680.
60. Pisonero J. In-depth profile analysis by radio frequency glow discharge optical emission spectrometry using pressure as variable parameter / J. Pisonero, C. Perez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V. 16, N. 4. P. 370-375.
61. Marshall K.A. A comparison of lamp control parameters in both bulk and depth profile analysis by glow discharge optical emission spectroscopy // *J. of Analyt. Atom. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 923-928.
62. Mollow D. The influence of glow discharge parameters of analytical results at analysis of metals and alloys / D. Mollow, A.P. Petkov // *ICP information Newslett.* 1989. V.15, N.6. P. 311-312.
63. Bengston A. Emission yield for quantitative depth profile analysis by glow discharge optical emission - the influence of discharge parameters / A. Bengston, S. Hanstrom // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V.13, N.5. P.437-441.
64. Berneron R. L'analyse des surfaces metalliques par

- spectrometrie d'émission a charge luminescente // Spectrochim. Acta. Part B. 1978. V. 33, N. 9. P. 665-673.
65. Hirokawa K. Application of voltage modulation technique to glow discharge emission spectrometry / K. Hirokawa, K. Wagatsuma // ICP information Newslett. 1989. V.15, N. 10. P.583.
66. Doyan M. Spectrochemische Bestimmung der Hauptbestandteile von Cu-Al-Binallegierungen mit der Glimmentladungslampe als Lichtquelle // Spectrochim. Acta. Part B. 1981. V. 36, N. 2. P. 103-110.
67. Yamada T. Sputtering and emission intensity of copper alloys in a Grimm glow lamp / T. Yamada, J. Kashima, K. Naganuma // Anal. Chim. Acta. 1981. V.124, N.2. P.275-280.
68. Wagatsuma K. Emission characteristics of mixed gas plasmas in low-pressure glow discharge // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V. 56. P. 465-486.
69. Wagatsuma K. Classification of singly ionized iron emission lines in the 160 – 250 nm wavelength region from Grimm-type glow discharge plasma / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // Spectrochim. Acta. Part B. 1996. V. 51. P. 349-374.
70. Wagatsuma K. Characterization of atomic emission lines from argon, neon and nitrogen glow discharge plasmas / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // Anal. Chem. 1985. V. 57, N. 14. P. 2901-2907.
71. Wagatsuma K. Observations of bismuth and lead ionic emission lines excited from Grimm-type glow discharge plasmas with pure neon and neon-argon mixtures / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // J. Anal. Atom. Spectrom. 1989. V. 4, N. 4. P. 525-528.
72. Kenawy Ibragim. Untersuchungen zur emissionspektroskopischen Bestimmung der Halogene und Chalkogene in nichtmetallischen Proben mit Hilfe von Glimmentladungen. Diss. Dokt. Naturwiss. Abt. Chem. Ruhr – Univ. Bochum., 1980. 213 s.
73. Leis F. Some properties of a microwave boosted glow discharge source using neon as the operating gas / F. Leis, E.B.M. Steers // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V.355. P. 873-875.
74. Bogaerts A. Plasma diagnostic of an analytical Grimm-type glow discharge in argon and in neon: Langmuir probe and optical emission spectrometry measurements / A. Bogaerts, A. Quentmeier, N. Jakubowski, R. Gijbels // Spectrochim. Acta. Part B. 1995. V.50. P.1337-1349.
75. Kuraica M. M. Spectroscopic study of the cathode fall region of the Grimm-type glow discharge in helium / M.M. Kuraica, N. Konjevic, I.R. Vi-denovich // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52. P.745-753.
76. Wagatsuma K. Analytical performance of high-voltage neon plasma in glow discharge optical emission spectrometry // Fresenius J. of Anal. Chem. 1999. V. 364. P.780-782.
77. Wagatsuma K. Excitation of singly-ionized argon species in helium-matrix Grimm glow discharge plasmas. Comparison between argon and neon / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V. 355. P.876-877.
78. Wagatsuma K. Excitation of singly-ionized argon species in helium-matrix Grimm glow discharge plasmas. Role of the energy transfer from helium metastables / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // Spectrochim. Acta. Part B. 1995. V. 50, N.2. P.109-125.
79. Martinez R. Exploratory investigations on the potential of radio frequency glow discharge - optical emission spectrometry for the direct elemental analysis of bone / R. Martinez, C. Perez, N. Bordel, R. Pereiro, J.L.F. Martin, J.B. Cannata-Andia, A. Sanz-Medel // J. Anal. Atom. Spectrom. 2001. V. 16, N. 3. P. 250-255.
80. Christopher S.J. Characterization of helium/argon working gas systems in a radio frequency glow discharge atomic emission source. Part I: Optical emission, sputtering and electrical characteristics / S.J. Christopher, M.L. Hartenstein, R.K. Marcus, M. Belkin, J.A. Caruso // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53, N.6-8. P.1181-1196.
81. Belkin M. Characterization of helium/argon working gas systems in a radio frequency glow discharge atomic emission source. Part II: Langmuir probe and emission intensity studies for Al, Cu and Macor samples / M. Belkin, J.A. Caruso, S.J. Christopher, R.K. Marcus // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53, N. 6-8. P. 1197-1208.
82. Wagatsuma K. Advantage of argon-helium mixed gas plasmas for carbon determination in glow discharge optical emission spectrometry // ISIJ Int. 2000. V. 40, N.6. P.609-612.
83. Glick M. Classification of alloys with an artificial neural network and multivariate calibration of glow-discharge emission spectra / M. Glick, C.M. Hieftje // Appl. Spectrosc. 1991. V. 45, N. 10. P. 1706-1716.
84. Fischer W. Effects of a controlled N₂ and O₂ addition to Ar on the analytical parameters of the GD-OES / W. Fischer, A. Naoumidis, H. Nickel // Fresenius J. of Anal. Chem. 1994. V. 349, N. 1-3. P. 210-213.
85. Payling R. Improved quantitative analysis of hard coatings by radio frequency glow discharge optical emission spectrometry: sputter factors and emission yields / R. Payling, M. Aeberhard, D. Delfosse // J. Anal. Atom. Spectrom. 2001. V. 16. P. 50-55.
86. Wagatsuma K. Effect of oxygen addition to an argon glow discharge plasma source in atomic emission spectrometry / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 306. P. 193-200.
87. Hodoaraba V.-D. The effects of small quantities of hydrogen on a glow discharge in neon. Comparison with the argon case / V.-D. Hodoaraba, E.B.M. Steers, V. Hofmann, K. Wetzig // J. Anal. Atom. Spectrom. 2001. V.16. P. 43-49.

88. Hodoaraba V.-D. Investigations of the effect of hydrogen in an argon glow discharge // V.-D.Hodoroaba, V.Hoffmann, E.B.M.Steers, K.Wetzig // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15, N.9. P.1075-1080.
89. Hodoaraba V.-D. Emission spectra of copper and argon in an argon glow discharge containing small quantities of hydrogen / V.-D.Hodoroaba, V.Hoffmann, E.B.M.Steers, K. Wetzig // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2000. V.15, N.8. P.951-958.
90. Videnovich I. R. Spectroscopic investigations of a cathode fall region of the Grimm-type glow discharge / I.R.Videnovich, N.Konjevic, M.M.Kuraica // Spectrochim. Acta. Part B. 1996. V.51. P.1707-1731.
91. Banks P. Atomic emission spectroscopy using a jet-assisted glow discharge source / P.Banks, M.W.Blades // Spectrochim. Acta. Part B. 1989. V.44, N.11. P.1117-1124.
92. Banks P. Jet-assisted glow discharge sources for atomic emission spectroscopy / P.Banks, M.W. Blades // ICP information Newslett. 1989. V. 15, N.12. P.763-764.
93. Larkins P.L. A gas-control unit for use with cathodesputtering cells in analytical atomic spectroscopy // Anal. Chim. Acta. 1981. V. 132. P. 119-126.
94. Schelles W. Quantitative analysis of zirconium oxide by direct current glow discharge mass spectrometry using a secondary cathode / W. Schelles, Van R. Grieken // J. of Analyt. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 49-52.
95. Inoue M. Elemental analysis of powders by glow discharge mass spectrometry / M. Inoue, T. Saka // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 395. P. 165-171.
96. Bubert H. Lineare Silizium-Photodioden-Matrizen mit parallelem Datenausgang als Strahlungsempfänger in der optischen Emissionspektroskopie. II. Analytische Anwendung in Verbindung mit der Glimmentladungslampe nach Grimm / H.Bubert, W.-D.Hagenah, K.Laqua // Spectrochim. Acta. Part B. 1979. V.34, N.1. P.19-29.
97. Fisher W. On the influence of nitrogen and oxygen on the GD-OES analysis result / W.Fisher, H.Nickel, A.Naoumidis // Fresenius J. of Anal. Chem. 1993. V.346, N.1-3. P.346-350.
98. Huang W. Analysis of non-conducting powders by direct current glow discharge atomic emission spectrometry and application to the determination of rare earth elements // W. Huang, B. Hu, Z. Jiang, L. Wang // Fresenius J. of Anal. Chem. 2000. V. 366, N. 1. P. 36-40.
99. The analysis of Limestone. Application Note 1013. Leeman Labs. Inc. 4 p.
100. Winchester M.R. Application of radio-frequency powered glow discharge for the direct solids analysis of nonconducting materials by emission spectroscopy / M.R. Winchester, R.K. Marcus, H.C. Hunter // ICP information Newslett. 1989. V.15, N.12. P. 777.
101. Wayne D.M. Direct determination of trace noble metals (palladium, platinum and rhodium) in automobile catalysis by glow discharge mass spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12, N. 10. P. 1195-1202.
102. Bubert H. Bestimmung der Alkalimetalle, sowie Ba, La and Tl in Gesteinproben mit Hilfe der Glimmentladungslampe und Silizium-Photodioden-Matrizen als Strahlungsempfänger / H.Bubert, W.-D.Hagenah // Spectrochim. Acta. Part B. 1981. V.36, N.6. P.489-503.
103. Hoffman V. Elemental analysis of non-conductive material with DC- and RF-GD-OES / V. Hoffman, P. Perze // Conf. Plasma Spectrochem., San Diego, Calif., Jan. 10-15, 1994. Amherst (Mass.), 1994. P. 269.
104. Florian K. Direct solid sample analysis of SiC-powders by DC discharge and DC-ARC emission / K.Florian, W.Fisher, H.Nickel // Fresenius J. of Anal. Chem. 1994. V. 349, N.1-3. P.174-175.
105. Stahlberg U. Analysis of non-conducting powders by glow-discharge atomic emission spectrography / U. Stahlberg, G.Ehrlich // ICP information Newslett. 1989. V.15, N.6. P.313.
106. Scheller W. Glow discharge mass spectrometric analysis of atmospheric particulate matter / W. Scheller, K.J.R.Maes, S. De Gendt, R.E. Van Crilcen // Anal. Chem. 1996. V.68. P.1136-1142.
107. Shick C.R. Radio frequency glow discharge mass spectrometry to the characterization of bulk polymers / C.R. Shick, P.A. De Palma, R.K. Marcus // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 2113-2121.
108. Pan X. Direct analysis of glass powder samples by radio frequency / X. Pan, R.K. Marcus // Microchim. Acta. 1998. V. 129, N. 3-4. P. 239-250.
109. Weiss Z. Depth profile analysis of minor elements by GD-OES: Application to diffusion phenomena / Z. Weiss, J. Musil, J. Vlcek // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V. 354. P. 188-192.
110. Prassler F. Quantitative depth profiling in glow discharge spectroscopies – a new deconvolution technique to separate effects of an uneven erosion crater shape / F. Prassler, V. Hoffmann, J. Shumann, K. Wetzig // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 840-846.
111. Broekaert J.A.C. Studies of a helium-operated gas-sampling Grimm-type glow discharge for the atomic emission spectrometric determination of chlorine in halogenated hydrocarbon vapors / J.A.C. Broekaert, T.K. Starn, L.J. Wright, G.M. Hieftje // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53. P. 1723-1735.
112. Hirokawa Kichinosuke. Эмиссионный спектральный анализ некоторых бинарных сплавов с использованием тлеющего разряда лампы Гримма (яп.) / Kichinosuke Hirokawa, Masaoki Ohu // J. Jap. Inst. Metals. 1979. V. 43, N. 8. P. 741-744.
113. Pille P. A study of internal standartization in the analysis of fine gold with the glow-discharge source / P.Pille, P.R.Lowe, A.M.Gillespie, L.R.P.Batler // Anal. Chim. Acta. 1979. V. 104, N. 1. P. 11-19.
114. Harville T. Line selection and evaluation of radio

- frequency glow discharge atomic emission spectrometry for the analysis of copper and aluminium alloys / T. Harville, R. Marcus // *Anal. Chem.* 1993. V.65, N.24. P.3636-3643.
115. Klockenkamper R. Vergleich von Rontgen und optischer Emissionspectralanalyse mit der Glimmenlampe bei anwendung auf Ag-Cu-Bi-narlegierungen / R. Klockenkamper, K. Laqua // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1980. V. 35, N.9. P. 527-534.
116. Winchester M.R. On the determination of carbon, phosphorus, sulfur and silicon in gray cast irons using glow discharge optical emission spectrometry / M.R. Winchester, C. Maul // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V.12, N.11. P.1297-1306.
117. Winchester M.R. Determination of fifteen elements in gray cast irons using glow discharge optical emission spectrometry / M.R. Winchester, J.K. Miller // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 122-128.
118. Буравлев Ю.М. О влиянии «третьих» элементов на результаты квантометрического анализа сталей с применением тлеющего разряда / Ю.М. Буравлев, В.П.Замараев, Н.А.Чернявская, Т.В.Воронова // *Ж. приклад. спектроскопии.* 1990. Т. 52, № 3. С. 368-374.
119. Demeny Dezso. Анализ высоколегированных закаленных сталей с помощью искрового разряда на полом катоде (венгер.) // *Magy. Kem. Folyoir.* 1991. V.97, N.7. P.261-265.
120. Human H.G.S. The determination of carbon, phosphorus and sulfur in steel and cast iron with a glow-discharge emission source and an atomic fluorimeter as spectral line isolator / H.G.S.Human, J.A.Strauss, L.R.P.Butler // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1980. V.35, N.4. P.207-214.
121. Ohorodnik S. Considerations of the chemical reactivity of trace impurities present in a glow discharge / S. Ohorodnik, S. Degent, S. Tong, W. Harrison // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1993. V. 8, N. 6. P. 859-866.
122. Quentmeier A. Emissionspektrometrische Oberflächanalysen mit Glimmentladungen. Einige Betrachtung zur quantitativen analyse / A. Quentmeier, D. Demeny, K. Laqua // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1983. V.314, N.3. P.235.
123. Weiss Z. Self-absorption in quantitative glow discharge emission spectrometry // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 287-292.
124. Hunault P. Selection of internal references for bulk analysis of alloys by glow discharge emission spectrometry / P. Hunault, A.H. Marchand // *Pittsburgh Conf. And Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New York, March 5-9, 1990: Abstr. Pap. New York, 1990. P.187.*
125. Marcus R.K. Radio frequency glow discharge atomic emission spectrometry for the analysis of steel alloys / R.K.Marcus, T.R.Harville // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlanta, March 8-12 th, 1993: Atlanta, 1993. P.128.*
126. Cho B. Won. Effect of magnetic field on the gas-jet boosted ratio frequency glow discharge atomic emission spectrometry / Cho B. Won, Kim Y. Myung, Kim J. Hyo. // *Microchem. J.* 2000. V. 64. P.41-50.
127. Anfone A.B. Radio frequency glow discharge optical emission spectrometry analysis of solid glass samples / A.B.Anfone, R.K.Marcus // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V.16, N.5. P. 506-513.
128. Perez G. The influence of operational modes on sputtering rates and emission processes for different samples matrices in RF-GD-OES / G. Perez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V.15, N.2. P. 67-71.
129. Behgston A. Further improvements in calibration techniques for GD-OES depth profiles / A. Bengtson, A. Eklund, M. Lundholm, A. Saric // *ICP information Newslett.* 1989. V.15, N.12. P.756-757.
130. Behgston A. Further improvements in calibration techniques for depth profiling with glow discharge optical emission spectrometry / A. Bengtson, A. Eklund, M. Lundholm, A. Saric // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V.5, N.6. P. 563-567.
131. Fisher W. Quantification of the GD-OES in-depth analysis one way for its realization – its capabilities and limitations / W. Fisher, A. Naoumidis, H. Nickel // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1993. V.346, N.1-3. P.144-146.
132. Miyama T. In-depth analysis of surface treated steel sheets by glow discharge lamp emission spectrometry / T. Miyama, I. Fukui // *Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. And Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City, N.Y., March 9-13, 1987. Pittsburgh, 1987. P.314.*
133. Вейсс З. Оптическая спектрометрия с тлеющим разрядом (GD-OES) в анализе покрытий // *Аналитика и контроль.* 2000. Т.4, № 3. С.232-243.
134. Weiss Z. Propagation of uncertainty in multi-matrix analysis by GD-OES // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V.16, N.11. P.1275-1282.
135. Dessenne O. Heterogeneous element distribution: a contribution to quantitative GDOS depth analysis / O. Dessenne, A. Quentmeier, H. Bubert // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1993. V.346, N.1-3. P.340-345.
136. Weiss Z. Zinc-based reference materials for glow discharge optical emission spectrometry: sputter factors and emission yields / Z. Weiss, P. Smid // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1485-1492.
137. You I. Coating thickness determination by cathodic sputtering glow discharge atomic absorption spectrometry / I. You, Z. Wang // *Anal. Lett.* 1993. V.26, N.3. P.541-556.
138. Winchester M. Glow discharge atomic emission imaging of solid surfaces / M. Winchester, M. Salit // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlanta, March 8-12 th, 1993: Atlanta, 1993. P.1216.*
139. Harrison W.W. Glow discharge techniques in

- analytical chemistry / W.W.Harrison, C.M.Marshick, J.A.Klinger, P.H.Ratliff, Y.Mel // *Anal. Chem.* 1990. V.62, N.18. P.943-949.
140. Senofonte O. Determination of gold in precious alloys by glow discharge atomic emission spectrometry / O.Senofonte, S.Caroli // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V.15, N.7. P.869-872.
141. Kim Hyo J. Decomposition of carbon tetrachloride in air plasma using glow discharge atomic emission spectrometry // Hyo J. Kim, Chang H. Cho, Hasuck Kim, Sang C. Lee // *Analyst.* 1998. V.123. P.607-610.
142. Czakow J. Zastowanie wyladowan jarzeniowych w emisyinej spectrometrii atomowej // *Nowe kierun. w anal. spectrom. atom. Pr. zbior.* Wroclaw, 1979. P. 129-144.
143. Berneron R. Surface analysis by glow discharge / R.Berneron, J.C.Charbonnier // *Anal. Proc.* 1980. V.17, N.1. P. 488-491.
144. Анализ медных сплавов с помощью лампы Гримма (яп.) // Муйкоси гидзюцу нюсу (яп.). 1980. N. 343. P. 2 (Цитир. по РЖ металлургия. 1981. 2K38).
145. Durr J. A comparative, practical study of glow discharge lamp and spark source for routine analysis of steels and nickel alloys / J. Durr, B. Vandorpe // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1981. V. 36, N. 2. P. 139-143.
146. Walters P.E. A glow discharge lamp with supplementary excitation by a radio-frequency discharge – preliminary measure / P.E.Walters, H.G.C.Human // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1981. V. 36, N. 6. P. 585-589.
147. Tanaka Isamu. Определение микроколичеств С, Р и S в сталях методом эмиссионного спектрального анализа с источником тлеющего разряда (яп.) // *J.Iron and Steel Inst. Jap.* 1982. V. 68, N. 4. P. 323 (Цитир. по РЖ металлургия. 1982. 11K33).
148. Emissionspectrometer fur die Analyse von Stahl, Gusseisen, Nichteisenmetallen und Schlacken: Spectrumat 1000 // *Stahl and Eisen.* 1982. V. 102, N. 7. P. 366.
149. Kretschmer M. Simultane Multielementoberflächenanalyse mit der Glimmentladung – ein Schnellverfahren fur die Oberflächencharakterisierung / M. Kretschmer, K.H.Koch, A.Grunenberg // *Arbeitstag. Angew. Oberflächenanal. Jülich*, 11-14 Mai 1982. S.19-21.
150. Осава Такао. Характеристика прибора для эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра в тлеющем разряде с плавающим анодом (яп.) // *J. Iron and Steel Inst. Jap.* 1982. V.68, N.11. P. 1053.
151. Hirokawa K. Лампа тлеющего разряда Гримма как источник света в спектрометрии когерентного рассеяния света в прямом направлении (яп.) // *Bunseki kagaku.* 1982. V. 31, N. 3. P. 158-159.
152. Bogaerts A. Fundamentals aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques / A.Bogaerts, R.Gijbels // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V.53. P.1-42.
153. Ulgen A. Spectrochemical determination of some elements in zink samples using glow discharge lamp / A.Ulgen, M.Dogan // *Anal. Lett.* 1990. V.23, N.10. P.1897-1906.
154. Ulgen A. Атомно-эмиссионный анализ цинка, его сплавов и руд с использованием лампы тлеющего разряда (турец.) / A.Ulgen, M.Dogan // *Turk. Kim. Derg.* 1991. V.15, N.1. P.22-32.
155. Analysis of Cobalt base alloys. GDS series bulk analysis. Spectroscopy Application Note. N. 203-821-050. LECO, 1996. 2 p.
156. Analysis of Nickel and Nickel base alloys. GDS series bulk analysis. Spectroscopy Application Note. LECO, 1996. 3 p.
157. Analysis of Zinc base alloys. GDS series bulk analysis. Spectroscopy Application Note. N. 203-821-051. LECO, 1996. 2 p.
158. Analysis of Aluminum base alloys. GDS series bulk analysis. Spectroscopy Application Note. N. 203-821-049. LECO, 1996. 1 p.
159. Analysis of cast iron. GDS-400A series. Spectroscopy Application Note. N. 203-821-034. LECO, 1999. 2 p.
160. Analysis of blast furnace iron. GDS-400A series. Spectroscopy Application Note. N. 203-821-032. LECO, 2000. 2 p.
161. Никитенко Т. М. Опыт работы центральной базовой лаборатории СЦПБО БНО на приборах фирмы LECO / Т.М.Никитенко, О.Н.Пупышева // *Аналитика и контроль.* 2000. Т.4, № 3. С.274-278.
162. Степановских В.В. Сличение отечественных и зарубежных стандартных образцов на приборе SA-2000 / В.В. Степановских, Л.И. Гу-зев // *Аналитика и контроль.* 2000. Т.4, № 3. С.293-297.
163. Huang W. Separation on preconcentration combined with glow discharge atomic emission spectrometry for the determination of rare earth elements (La, Nd, Eu, Dy, Y) in geological samples / W.Huang, B.Hu, H.Xiong, Z.Jiang // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 2000. V.367, N.3. P.254-258.
164. Winchester M.R. Drift-corrected calibration in glow discharge optical emission spectrometry / M.R. Winchester, J.K.Miller // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V.15, N.2. P.169-176.
165. Orellano-Velada N.G. Glow discharge atomic emission spectrometry as a detector in gas chromatography for mercury speciation / N.G. Orellano-Velada, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 13, N.9. P.905-909.
166. Analysis of Carbon and low alloy steels. GDS-400A series. Spectroscopy Application Note. N. 203-821-035. LECO, 2000. 2 p.
167. Broeckaert J.A.C. State of the art of glow discharge lamp spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V.2, N.6. P.537-542.
168. Le Marchand A. Radio frequency glow discharge atomic emission spectrometry a real determinative to spark emission analysis for the bulk metals / A.Le Mar-

- chand, T.R. Harville, R.K. Marcus // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlanta, March 8-12 th, 1993: Atlanta, 1993. P. 127.
169. Wagatsuma K. Механизмы возбуждения эмиссионных линий при использовании источника тлеющего разряда (яп.) // Bunseki kagaku. 1992. V. 41, N.8. P. 353-340.
170. Venzago C. Round robin analysis of aluminum using glow discharge mass spectrometry / C.Venzago, L.Ohannessian-Perrard, M. Kasik, U. Collisi, S. Baude // JAAS. 1998. V. 13. P. 189-193.
171. Hartenstein M.L. Practical aspects in the determination of gaseous elements by radio frequency glow discharge atomic emission spectrometry / M.L.Hartenstein, R.K.Marcus // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1027-1032.
172. Berneron R. Surface analysis by glow discharge lamp. Study of galvanized steel sheets / R.Berneron, B.Chetref, J.P.Colin // Colloq. Spectrosc. Int. 24 Garmish-Partenkirchen, Sept. 15-20, 1985. Book Abstr. V.4. Dortmund. P.646-647.
173. Tanaka Isami. Оптический эмиссионный анализ стали на содержание C, P, S, B и Al с использованием источника тлеющего разряда (яп.) / Tanaka Isami et al. // J. Iron and Steel Inst. Jap. 1980. V. 66, N. 4. P. 403.
174. Rose E. Analysis of nitrogen-influenced surface near zones of ferrous materials by glow discharge spectroscopy / E. Rose, P. Mayr // Mikrochim. Acta. 1989. V. 1, N.3-4. P. 197-212.
175. Demeny D. Influence of anode geometry on electric field distribution and crater profile using a glow discharge lamp / D.Demeny, L.Szues // J.Anal. Atom. Spectrom. 1992. V. 7, N.7. P.707-710.
176. Adjustment, improvement and control of a physical vapor deposition process using quantitative depth profile analysis. Information on new coatings – information delivered by the GD-OES technique. GD-OES. Spectroscopy Application Note. N 203-821-102. LECO, 1999. 10 p.
177. Quantitative depth profile analysis of aluminum clad. GD-OES. Spectroscopy Application Note. N 203-821-072. LECO, 1999. 4 p.
178. Berneron R. Spectrochemical analysis of ion-nitrided, ion-carburized and ion-plateau-layers on steels by optical emission using a glow-discharge / R.Berneron, H.Michel, M.Gantois // Heat Treat: '7' Proc. Int. Conf., Birmingham, 1979. London, 1980. P. 45-51, 210-213.
179. Дзэндзи О. Применение улучшенного варианта метода тлеющего разряда для анализа внешней поверхности стали (яп.) / Охаси Дзэндзи, Ямамото Ясуко, Цунояма Кодзоб Кисидака Хисади // J. Iron and Steel Inst. Jap. 1979. V. 65, N. 4. P. 300 (Цитир. по РЖ металлургия. 1979. 12К39).
180. Ohasi Yoshiharu. Количественное определение адгезии на поверхности стали спектрометрией с источником тлеющего разряда (яп.) // J. Iron and Steel Inst. Jap. 1982. V.68, N. 4. P.321 (Цитир. по РЖ металлургия. 1982. 11К30).
181. Quentmeier A. Emissionspektrometrische Oberflächenanalysen mit Glimmentladungen. Einige Betrachtung zur quantitativen analyse / A.Quentmeier, D. Demeny, K. Laqua // Arbeitstag. Angew. Oberflächenanal. Jülich, 11-14 Mai 1982. S.22-23.
182. Jarling R. Application of a glow discharge lamp in depth profile analysis / R. Jarling, V. Wendt // ICP information Newslett. 1989. V. 5, N. 5. P. 284.
183. Дробышев А. И. Послойный атомно-эмиссионный спектральный анализ в источниках света с катодным распылением // Ж. приклад. спектроскопии. 1992. Т. 56, № 1. С.7-12.
184. Hoffman V. Application of glow discharge optical emission spectroscopy to the analysis of PVD- and CVD-layers // Fresenius J. of Anal. Chem. 1993. V. 346, N. 1-3. P. 165-168.
185. Stock H.-R. Calibration standards for composition depth profiles of non-stoichiometric titanium nitride coatings / H.-R.Stock, F.Hohl, P.Mayr // Fresenius J. of Anal. Chem. 1994. V.349, N.1-3. P.208-209.
186. Дробышев А. И. Послойный атомно-эмиссионный спектральный анализ в тлеющем разряде // Вестник С.-Петербург. Ун-та. Сер. 4. 1995. №1. С.35-39.
187. Matsata H. Characteristics of a 40.68 MHz radio frequency boosted low power glow discharge lamp / H. Matsata, K. Kitagawa, K. Wagatsuma // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. V. 54, N. 13. P. 1789-1792.
188. Bengston A. Quantitative depth profile analysis of solid samples using glow discharge optical emission / A.Bengston, A.Eklund, M.Lundholm // Conf. Plasma Spectrochem., San Diego, Calif., Jan. 10-15, 1994. Amherst (Mass.), 1994. P. 304.
189. Leis F. The microwave-boosted glow discharge lamp – excitation processes and applications / F.Leis, J.A.C.Broeckaert // ICP information Newslett. 1989. V.15, N.12. P.782.
190. Wagatsuma K. Analytical performance of a radio frequency powered glow discharge excitation source associated with bias voltage modulation // Fresenius J. of Anal. Chem. 1998. V. 363. P. 333-338.
191. Ulgen A. Selective amplification of analyte atomic signals in microwave-boosted glow discharge atomic emission spectrometry / A.Ulgen, A. Gokmen, F.Leis // J. Anal. Atom. Spectrom. 2001. V. 16. P. 1154-1159.
192. Hoffmann V. New hardware for radio-frequency powered glow discharge spectroscopy and its capabilities for analytical applications / V.Hoffmann, H.-J.Uhlmann, E. Prassler, K. Wetzig // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 826-830.
193. Parker M. Investigation of dielectric sample atomization and electrical characteristics in a radio frequency

- glow discharge source / M. Parker, R.K. Marcus // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1995. V. 50. P. 617-638.
194. Marcus R.K. Analysis high purity and complex alloys by radio frequency powered glow discharge atomic emission spectrometry / R.K.Marcus, T.Harville, C.Lazik // *Pittsburgh Conf. Presents PITTCON'92, New Orleans, La, March 9-12, 1992: Book Abstr. New Orlean, 1992. P. 584.*
195. Harville T.R. Analytical line selection for precious metals analysis by RF glow discharge atomic emission spectrometry / T.R.Harville, R.K.Marcus // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlanta, March 8-12 th, 1993: Atlanta, 1993. P. 303.*
196. Pan X. Comparison of fundamental characteristics between radiofrequency and direct current powering of a single glow discharge atomic emission spectroscopy source / X. Pan, B. Hu, Y. Ye, R.K. Markus // *J. of Analyt. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 1159-1165.
197. Wagatsuma K. Control of d.c. bias current in radio frequency glow discharge source and its emission characteristics. II. The analytical applications // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. V. 55, N.7. P.831-836.
198. Winchester H.R. Emission characteristics of a pulsed radio-frequency glow discharge atomic emission device / H.R. Winchester, R.K. Marcus // *Anal. Chem.* 1992. V. 64, N. 18. P.2067-2074.
199. Winchester M. Development of a method for the determination of phosphorus in copper alloys using radio frequency glow discharge optical emission spectrometry // *J.Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V.13, N.4. P.235-243.
200. Winchester M.R. Design and application of a new radio frequency powered glow discharge atomic emission spectrometer for the direct analysis at nonconducting samples / M.R.Winchester, R.K.Marcus // *Pittsburgh Conf. And Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New York, March 5-9, 1990: Abstr. Pap. New York, 1990. P.336.*
201. Winchester M. Applicability of a radiofrequency powered glow discharge for the direct solids analysis of non-conducting materials by atomic emission spectrometry / H.R.Winchester, R.K.Marcus // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V.5, N.6. P.575-579.
202. Marcus R.K. Radio frequency glow discharge atomic emission spectroscopy analysis of metall and alloys / R.K.Marcus, T.R.Harville, A.Le Marchand // *ICP Information Newslett.* 1993. V. 18, N. 11. P. 704-705.
203. Fernandez M. Investigations on the use of radio frequency glow discharge optical emission spectrometry for in-depth profile analysis of painted coatings / M.Fernandez, N.Bordel, R.Pereiro, A.Sanz-Medel // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V.12, N.10. P.1209-1214.
204. Centimo G. Potential of radio frequency glow discharge optical emission spectrometry for the analysis of gaseous samples // G.Centimo, M.Fernandez, R.Pereiro, A. Sanz-Medel // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. P. 3702-3707.
205. Cho W.B. Comparison between DC and radio frequency Gas-Jet-boosted glow discharge atomic emission spectrometry for the analysis steel / W.B.Cho, C.H.Cho, S.U.Chang, Y.A.Woo, H.J.Kim, I.L.Kim, W.K.Kang // *Appl. Spectrosc.* 1997. V.51, N.7. P. 1060-1066.
206. Rodriguez J. Glow discharge atomic emission spectrometry for the determination of chlorides and total organochlorine in water samples via on-line continuous generation of chlorine/ J.Rodriguez, R.Pereiro, A.Sanz-Medel // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V.13, N.9. P.911-915.
207. Hartenstein M.L. Evaluation of helium-argon mixed gas plasmas for bulk and depth resolved analysis by radio frequency glow discharge atomic emission spectroscopy / M.L. Hartenstein, S.J. Christopher, R.K. Marcus // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14, N.7. P. 1039-1048.
208. Hoffmann V. Interference phenomena at transparent layers in glow discharge optical emission spectrometry / V.Hoffmann, R.Kurt, K.Kammer, R.Thielsch, Th.Wirth, U.Beck // *Appl. Spectrosc.* 1999. V.57, N.8. P.983-988.
209. Hodoroba V.-D. Pressure influence on the depth resolution of rf- glow discharge depth profiling of multilayer coatings / V.-D.Hodoroba, T.Wirth // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14, N. 9. P.1533-1535.
210. Perez C. In-depth quantitative analysis of conducting coatings by radio frequency glow discharge optical emission spectrometry: influence of the source operation methodology / C.Perez, R.Pereiro, N.Bordel, A.Sanz-Medel // *J.of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V.15, N.9. P.1247-1254.
211. Dorka R. Investigations of SiO₂ layers by glow discharge optical emission spectroscopy including layers thickness determination by an optical interference effect / R.Dorka, R.Kunze, V.Hoffmann // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V.15. P.873-876.
212. Perez C. Comparative study of the excitation/ionization capacity of direct current versus radio frequency powered glow discharge optical emission spectrometry / C.Perez, R.Pereiro, N.Bordel, A.Sanz-Medel // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14, N.9. P.1413-1418.
213. Heintz M. Characterization of an rf glow discharge source for atomic emission spectrometry / M.Heintz, G.Hieftje // *Pittsburgh Conf. Presents PITTCON'92, New Orleans, La, March 9-12, 1992: Book Abstr. New Orlean, 1992. P. 583.*
214. Parker M. Influence of discharge parameters on the resultant sputtered crater shapes for a radio frequency glow discharge atomic emission source / M.Parker, M.L.Hartenstein, R.K.Marcus // *Anal. Chem.* 1996. V. 68, N.23. P.4213-4220.
215. Wagatsuma K. Control of d.c. bias current in radio frequency glow discharge source and its emission characteristics / K. Wagatsuma, H. Mat-sata // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1999. V. 54, N. 3-4. P. 527-535.
216. Lazik C. Effect of excitation frequency on source characteristics in radio frequency glow discharge atomic emission spectrometry 1.2 – 30 MHz / C.Lazik, R.K.Marcus

- // Spectrochim. Acta. Part B. 1994. V. 49. P. 649-660.
217. Lazik Ch. Role of excitation frequency on the analytical characteristics of an RF-GD-AES source / C. Lazik, R.K. Marcus // Conf. Plasma Spectrochem., San Diego, Calif., Jan. 10-15, 1994. Amherst (Mass.), 1994. P. 272.
218. Parker M. Effect of discharge parameters on emission yields in a radio-frequency glow-discharge atomic-emission source / M. Parker, M.L. Hartenstein, R.K. Marcus // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52. P. 567-578.
219. Wagatsuma K. Comparative study on emission characteristics of d.c.- and rf-powered Grimm glow discharge plasmas. Use of argon spectral lines / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // Fresenius J. of Anal. Chem. 1997. V. 358. P. 581-584.
220. Heintz M. J. Analytical characterization of a planar magnetron radio frequency glow-discharge source / M.J. Heintz, J. A. C. Broekaert, G.M. Hieftje // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52. P. 579-591.
221. Heintz M. J. Langmuir-probe measurements of a pulsed and steady-state rf glow discharge source and of an rf planar-magnetron source / M.J. Heintz, G.M. Hieftje // Spectrochim. Acta. Part B. 1996. V. 51. P. 1629-1646.
222. Ye Y. Effects of limiting orifice (anode) geometries on charged particle characteristics in an analytical radio frequency glow discharge as determined by Langmuir, current and voltage probes / Y. Ye, R.K. Marcus // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 33-41.
223. Ye Y. Applications of a tuned Langmuir probe for the diagnostics study of radio frequency glow discharges: instrumentation and theory / Y. Ye, R.K. Marcus // Spectrochim. Acta. Part B. 1995. V. 50. P. 997-1010.
224. Ye Y. Langmuir probe study of the charged particle characteristics in an analytical radio frequency glow discharge. Roles of discharge conditions and sample conductivity / Y. Ye, R.K. Marcus // Spectrochim. Acta. Part B. 1996. V. 51. P. 509-531.
225. Steers E.B.M. Charge transfer excitation in glow discharge sources: the spectra of titanium and copper with neon, argon and krypton as a plasma // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1039-1040.
226. Winchester M.R. Investigation of self-absorption in a radio frequency glow discharge device / M.R. Winchester, R.K. Marcus // Spectrochim. Acta. Part B. 1996. V. 51. P. 839-850.
227. O'Gram J. Experimental design approach to the optimization of the analysis of non conducting materials using a glow discharge source / J. O'Gram, J.R. Dean, W.R. Tomlinson, J. Marshall // Anal. Chim. Acta. 1994. V. 284. P. 95-98.
228. Heintz M.J. Design and characterization of a planar magnetron radio-frequency glow discharge source for atomic emission spectrometry / M.J. Heintz, G.M. Hieftje // Spectrochim. Acta. Part B. 1995. V. 50. P. 1109-1124.
229. Bengston A. Background and line interference corrections in quantitative GD-OES-new approaches to an old problem / A. Bengston, A. Eklund, F. Prassler // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 836-839.
230. Marcus R.K. Direct polymer analysis by radio frequency glow discharge spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15. P. 1271-1277.
231. Yan X. Factors influencing signal profiles in microsecond pulsed glow discharge emission spectrometry / X. Yan, K. Ingeneri, W. Hang, W.W. Harrison // J. Anal. Atom. Spectrom. 2001. V. 16, N. 8. P. 819-824.
232. Lewis C.L. Spectral, spatial and temporal characterization of a millisecond pulsed glow discharge: copper analyte emission and ionization / C.L. Lewis, G.P. Jackson, S.K. Doorn, V. Majidi, F.L. King // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V. 56, N. 5. P. 487-501.
233. Hang W. Diffusion, ionization and sampling processes in the glow discharge source for mass spectrometry / W. Hang, W.W. Harrison // Anal. Chem. 1997. V. 69, N. 24. P. 4957-4963.
234. Yang C. A pulsed Grimm glow discharge as an atomic emission source / C. Yang, K. Ingeneri, W.W. Harrison // J. Anal. Atom. Spectrom. 1999. V. 14, N. 4. P. 693-698.
235. Bengston A. Microsecond pulsed glow discharge optical emission spectrometry – investigation of temporal emission characteristics / A. Bengston, C. Yang, W.W. Harrison // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15, N. 9. P. 1279-1284.
236. Oxley E. Quantitative depth analysis using microsecond pulsed glow discharge atomic emission spectrometry / E. Oxley, C. Yang, W.W. Harrison // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15, N. 9. P. 1241-1246.
237. Walden W.O. Mikrosecond-pulse glow-discharge atomic-emission / W.O. Walden, W. Hang, B.W. Smith, J.D. Winefordner, W.W. Harrison // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 442-446.
238. Harrison W.W. Temporal considerations with a microsecond pulsed glow discharge / W.W. Harrison, W. Hang, X. Yan, K. Ingeneri, C. Schilling // J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12, N. 9. P. 891-896.
239. Harrison W.W. Pulsed glow discharge as a solid analysis // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13, N. 9. P. 1050-1056.
240. Wagatsuma K. Determination of vanadium in alloyed steels by glow discharge emission spectrometry with a dual-cathode lamp / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // Anal. Sci. 1991. V. 7, N. 2. P. 289-293.
241. Yang C. Depth profiling of thin films with pulsed glow discharge atomic emission spectrometry / C. Yang, K. Ingeneri, M. Mohill, W.W. Harrison // Anal. Chem. 1999. V. 71, N. 23. P. 5328-5334.
242. Yang C. Influence of discharge parameters on the resolution of depth profiling by pulsed glow discharge atomic emission spectrometry / C. Yang, K. Ingeneri, M. Mohill, W.W. Harrison // J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15, N. 1. P. 73-78.
243. Yang C. A double pulse method for glow discharge

- enhancement / C.Yang, E.Oxley, W.W.Larrison // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V.16. P.1131-1134.
244. Su Y. Microwave-induced plasma boosted microsecond-pulsed glow discharge optical emission spectrometry / Y.Su, P.Yang, D.Chen., Z.Zhang, Z.Zhou, X.Wang, B.Huang // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V.12. P.817-822.
245. Bogaerts A. Monte Carlo simulation of an analytical glow discharge: motion of electrons, ions and fast neutrals in the cathode dark space / A. Bogaerts, M. van Straaten, R.Gijbels // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V.50, N.2. P.179-196.
246. Wagatsuma K. Wavelength table of chromium emission lines in argon glow discharge optical emission spectrometry // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 2000. V.367. P.414-415.
247. Salpeter E.W. *Spektren in der Glimmentladung von 1500-4100 Å*. Vatican: A Specola Vaticana, 1971.
248. Steers E.B.M. High resolution FTS studies of glow discharge spectra line profiles and line widths / E.B.M.Steers, A.P.Thorne // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1996. V.355. P. 868-872.
249. Wagatsuma K. Non-Boltzmann distribution among energy levels of single-ionized vanadium in the glow discharge and radio frequency inductively coupled discharge plasmas / K.Wagatsuma, Y.Danzaki // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V.14, N.11. P.1727-1730.
250. Bogaerts A. Three-dimensional density profiles of sputtered atoms and ions in a direct current glow discharge: experimental study and comparison with calculations / A.Bogaerts, E.Wagner, B.W.Smith, J.D.Winefordner, D.Pollman, W.W.Harrison, R.Gijbels // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V.52. P.205-218.
251. Angstadt A.D. Optical and Langmuir probe investigations of excitation temperatures in a low-pressure glow discharge with variations in discharge gas identity / A.D. Angstadt, J. Whelan, K.R. Hess // *Microchem. J.* 1993. V. 47, N.1-2. P.206-223.
252. Fang D. The applications of computer controlled Langmuir probe in glow discharge plasma diagnostics / D. Fang, R.C. Marcus // *ICP information Newslett.* 1989. V.15, N.7. P.397.
253. Levy M. Optical investigations of glow discharge ionization processes / M.Levy, D.Serxner, A.D.Angstadt, R. Smith, K. Hess // *ICP information Newslett.* 1989. V.15, N.12. P.762-763.
254. Christopher S.J. Ion kinetic energy distributions and their relationship to fundamental plasma parameters in a radio frequency glow discharge source / S.J.Christopher, Y.Ye, R.C.Marcus // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V.52, N.11. P.1627-1644.
255. McDonald D.C. Atomic absorption spectrometry for study of atomic diffusion in a glow discharge // *Anal. Chem.* 1982. V. 54, N. 7. P. 1052-1056.
256. Hoppstock K. Spatial distribution of atoms in a d.c. glow discharge / K.Hoppstock, W.Harrison // *Anal. Chem.* 1995. V.67, N.18. P.10
257. Winchester M. Identification of concentration gradients in a glow discharge atomization cell using a low-cost XYZ adjustable platform / M. Winchester, R. Marcus // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V.5, N.1. P.9-14.
258. McDonald D.C. Atomic absorption spectrometry for study of the agglomeration of atoms in a glow discharge // *Anal. Chem.* 1982. V. 54, N. 7. P. 1057-1059.
259. Van Dijk C. Spatial and temporal studies of a glow discharge / C. van Dijk, B.W. Smith, J.D. Winefordner // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1982. V. 37, N. 9. P. 759-768.
260. Bogaerts A. Three-dimensional density profiles of argon metastable atoms in a direct current glow discharge: experimental study and comparison with calculations / A. Bogaerts, R.D. Guenard, B.W. Smith, J.D. Winefordner, W.W. Harrison, R. Gijbels // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V. 52. P. 219-229.
261. Hoffmann V. Investigations on the lateral distribution of the emission line intensities in the plasma of a Grimm-type glow discharge source / V.Hoffmann, G.Ehrlich // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V.50, N.4-7. P.607-616.
262. Шимкус П.П. Экспериментальное исследование шумовых характеристик тлеющего разряда. Дисс. ... канд. ф.-м. наук. Вильнюс, 1987. 120 с.
263. Lomdahl G.S. The atomic emission spectrometric determination of nonconducting materials with a boosted-output glow-discharge source / G.S.Lomdahl, R.McPherson, J.V. Sullivan // *Anal. Chim. Acta.* 1983. V. 148. P. 171-180.
264. McDonald D.C. Temperatures, electron density and degrees of ionization in a boosted glow discharge emission lamp // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1982. V.37, N.9. P.747-758.
265. Bogaerts A. Mathematical description of a direct current glow discharge in argon / A. Bogaerts, R. Gijbels // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 853-857.
266. Belenguer Ph. Electrical characteristics of a RF-GD-OES cell / Ph. Belenguer, L.C. Pitchford, J.C. Hubinois // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 1-3.
267. Bogaerts A. Calculation of crater profiles on a flat cathode in a direct current glow discharge / A. Bogaerts, R. Gijbels // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V.52. P.765-777.
268. Bogaerts A. Three-dimensional modeling of a direct current glow discharge in argon: is it better than one-dimensional modeling? / A.Bogaerts, R.Gijbels // *Fresenius J. of Anal. Chem.* 1997. V. 359. P. 331-337.
269. Bogaerts A. Modeling of a microsecond pulsed glow discharge: behavior of the argon excited levels and of the sputtered copper atoms and ions / A.Bogaerts, R.Gijbels // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V.16, N.3. P.239-249.

270. Bogaerts A. Similarities and differences between direct current and radio frequency glow discharge: a mathematical simulation. Invited lecture / A. Bogaerts, R. Gijbels // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15, N. 9. P. 1191-1202.
271. Bogaerts A. Behavior of the sputtered copper atoms, ions and excited species in a radio-frequency and direct current glow discharge / A. Bogaerts, R. Gijbels // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. V. 55. N. 3. P. 279-297.
272. Fiala A. Modeling the effect of the cathode geometry in a DC glow discharge ion source for mass spectrometry / A. Fiala, L. C. Pitchford, J. P. Boeuf, S. Bande // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52. N. 4. P. 531-536.
273. Bogaerts A. Improved hybrid Monte Carlo – fluid model for the electrical characteristics in an analytical radio frequency glow discharge in argon / A. Bogaerts, R. Gijbels, W. Goedheer // J. Anal. Atom. Spectrom. 2001. V. 16, N. 7. P. 750-755.
274. Bogaerts A. Two-dimensional model of a direct current glow discharge: description of the electrons, argon ions and fast argon atoms / A. Bogaerts, R. Gijbels, W. Goedheer // Anal. Chem. 1996. V. 68, N. 14. P. 2296-2303.
275. Bogaerts A. Hybrid Monte Carlo – fluid model for a microsecond pulsed glow discharge / A. Bogaerts, R. Gijbels // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15, N. 8. P. 895-905.
276. Bogaerts A. Comparison between a radio-frequency and direct current glow discharge in argon by a hybrid Monte-Carlo-fluid model for electrons, argon ions and fast argon atoms / A. Bogaerts, R. Gijbels, W. Goedheer // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. V. 54. P. 1335-1350.
277. Bogaerts A. Description of the argon excited levels in a radio frequency and direct current glow discharge / A. Bogaerts, R. Gijbels // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. V. 55. P. 263-278.
278. Bogaerts A. Modeling of glow discharge optical emission spectrometry: Calculation of the argon optical emission spectrum / A. Bogaerts, R. Gijbels, J. Vlcek // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53. P. 1517-1526.
279. Bogaerts A. Argon and copper optical emission spectra in a Grimm glow discharge source: mathematical simulations and comparison with experiment / A. Bogaerts, R. Gijbels // J. Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13, N. 8. P. 721-726.
280. Bogaerts A. Collisional-radiative model for the sputtered copper atoms and ions in a direct current argon glow discharge / A. Bogaerts, R. Gijbels, R. J. Carman // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53, N. 12. P. 1679-1703.
281. Bogaerts A. Comparison of calculated and measured optical emission intensities in a direct current argon-copper glow discharge / A. Bogaerts, Z. Donko, K. Kutasi, G. Bano, N. Pinhao, M. Pinheiro // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. V. 55, N. 9. P. 1465-1479.
282. Bogaerts A. Comprehensive description of a Grimm-type glow discharge source used for optical emission spectrometry a mathematical simulation / A. Bogaerts, R. Gijbels // Spectrochim. Acta. Part B. 1998. V. 53, N. 3. P. 437-462.
283. Bogaerts A. Comparison of argon and neon as discharge gases in a direct-current glow discharge. A mathematical simulation / A. Bogaerts, R. Gijbels // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52. P. 553-565.
284. Bogaerts A. Modeling of argon direct current glow discharge and comparison with experiment: how good is the agreement? / A. Bogaerts, R. Gijbels // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13. P. 945-953.
285. Bogaerts A. Computer simulations of an analytical direct current glow discharge in argon: influence of the cell dimensions on the plasma quantities / A. Bogaerts, R. Gijbels // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 751-759.
286. Bogaerts A. Comparison of modeling calculations with experimental results for direct current glow discharge optical emission spectrometry / A. Bogaerts, L. Wilken, V. Hoffmann, R. Gijbels, K. Weltzig // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V. 56. P. 551-554.
287. Bogaerts A. Effects of adding hydrogen to on argon glow discharge: overview of relevant processes and some qualitative explanation / A. Bogaerts, R. Gijbels // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15, N. 4. P. 441-450.

* * * * *

GRIMM GLOW DISCHARGE. PHYSICAL FOUNDATIONS, EXAMINATION AND USE IN ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS

A.A. Pupyshv

Investigated the physical foundations of the glow discharge and features of the flat cathode discharge, which is currently widely used in Atomic Emission Spectral analysis (Grimm glow discharge). We mostly concentrate on the design of the excitation cell, cathodic dispersion of the sample processes, influence of the basic operational parameters and discharge atmosphere on the analysis results, preparation of the samples and conducting the quantitative analysis of the surface composition, bulk analysis and level-by-level analysis. The features and possibilities of high frequency and microsecond-pulse discharges are also discussed. The topics of physical characteristics of the discharges and modeling of physical processes in them are investigated.

Keywords: glow discharge, the flat cathode discharge, excitation cell, basic operational parameters, discharge atmosphere, high frequency and microsecond-pulse discharges, physical characteristics, modeling of physical processes.